

**Untersuchung
des Ausscheidungsverhaltens einer
technischen Al-Cu-Li-Legierung (Typ 2020)**

von
Klaus Schneider

Erlangen 1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens einer technischen Al-Cu-Li-Legierung (Typ 2020)

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt

von

Klaus Schneider

Erlangen 1972



Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	9. Juni 1972
Tag der Promotion:	25. Juli 1972
Dekan:	H. Prof. Dr. O. Molerus
Berichterstatter:	1. H. Prof. Dr. M. v. Heimendahl 2. H. Prof. Dr. U. Zwicker

Inhaltsverzeichnis

=====

	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Ausscheidungshärtung	1
1.2 Die Legierung 2020 und Literatur- übersicht	2
2. Experimentelles	4
2.1 Wärmebehandlung	4
2.2 Probenform und Meßverfahren	5
3. Ergebnisse	9
3.1 Zeit - Temperatur - Ausscheidungs- diagramm	9
3.1.1 Röntgenmessungen	9
3.1.2 Elektronenmikroskopie	11
3.1.2.1 Lösungsglühung und Raumtemperatur	14
3.1.2.2 70°C bis 165°C	17
3.1.2.3 200°C bis 350°C	17
3.1.2.4 Kurze Zeiten bei 250°C	25
3.1.2.5 Hohe Temperatur: 350°C	27
3.2 Ausscheidungskinetik	30
3.2.1 Härteisothermen	30
3.2.2 Isothermen der Aluminium-Gitter- konstante	31
3.2.3 Isothermen des elektrischen Widerstandes	36
3.3 Kriechversuche	39
4. Diskussion	44
4.1 Die Keimbildung der θ' -Phase	44
4.1.1 Einfluß des Lithiums	45
4.1.2 Einfluß des Cd-Zusatzes	49
4.1.3 Gemeinsamer Einfluß von Cd und Li	51
4.2 Wachstum der θ'/T_B -Phase	55

4.3	Das mechanische Verhalten der Legierung 2020	60
4.3.1	Die Kriechversuche	60
4.3.2	Vergleich der Al-Legierungen 2020 und 2024	61
5.	Zusammenfassung	65
6.	Literatur	67

1. Einleitung

1.1 Ausscheidungshärtung

Das Verhalten kristalliner Werkstoffe bei plastischer Verformung und damit ihre mechanische Stabilität ist durch Versetzungsbewegung bestimmt. Diese linienförmigen Gitterdefekte sind bei ihrer konservativen Bewegung an bestimmte Kristallebenen gebunden, die sie auch bei erhöhter Temperatur nicht leicht verlassen können. Dieses Charakteristikum zeigt einen Weg, wie man einem kristallinen Material höheren Widerstand gegenüber einer anliegenden mechanischen Spannung verleihen kann: Einbau von Hindernissen auf den Gleitebenen. Nimmt man dazu einzelne Atome, so führt dies zur Mischkristallhärtung. Man kann auch größere Teilchen in den Kristall einführen, die durch ihr von der umgebenden Matrix verschiedenes Verhalten gegenüber Versetzungen deren Bewegung hemmen. Eine Möglichkeit, derartige Teilchen in einen kristallinen Festkörper zu bringen, ist die Ausscheidung einer zweiten Phase. Unabhängig vom Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Ausscheidung und Versetzung wird man dabei eine feine homogene Verteilung kleiner Teilchen anstreben, um den mittleren freien Laufweg der Versetzungen möglichst klein zu halten.

Eine derartige Ausscheidungsreaktion, herbeigeführt durch geeignete Wärmebehandlung - Lösungsglühung, Auslagerung - läßt sich meist in zwei Teilreaktionen zerlegen: Die Keimbildung und das Wachstum der Teilchen. Man wird möglichst viele wachstumsfähige Keime für die Ausscheidung erzeugen und versuchen, das folgende Ausscheidungswachstum zu verlangsamen. Im festen Zustand handelt es sich meist um heterogene Keimbildung an Gitterfehlstellen, hauptsächlich Versetzungen. Diese sollen also bei Beginn der Auslagerungsbehandlung vorhanden sein und nicht zu schnell erholen.

Wegen häufig auftretender Keimbildungsschwierigkeiten bei den Gleichgewichtsphasen greift man zu metastabilen Phasen, die sich jedoch beim Einsatz in erhöhter Temperatur in stabile Phasen umwandeln können. Falls es sich bei dieser Umwandlung um einen Umordnungsprozeß handelt, d.h. metastabile und stabile Phasen vollkommen verschieden sind, ist dies unerwünscht, da es sich um eine Keimneubildung für die Gleichgewichtsphase handelt. Günstig erweist sich eine starke Ähnlichkeit der metastabilen und stabilen Phasensowohl in morphologischer als auch in kristallographischer Hinsicht.

Wie derartige Gesichtspunkte berücksichtigt werden können, soll an Hand der Aluminium-Legierung 2020 gezeigt werden.

Diese Legierung wurde bisher elektronenmikroskopisch nicht untersucht. Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, die Legierung 2020 mittels Durchstrahlungselektronenmikroskopie und auch anderer Verfahren zu erforschen, und dabei nach Möglichkeit die Ursachen für die Warmfestigkeit zu erkennen.

1.2 Die Legierung 2020 und Literaturübersicht

Die aushärtbare Aluminium-Knetlegierung 2020 ist 1957 von der Alcoa bekanntgegeben worden [1]. Eine Analyse der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierung ergab folgende Zusammensetzung: (1)

	Cu	Li	Mn	Cd	Fe	Si	Mg	Zn	Ti
Gew%	4.17	1.01	0.55	0.23	0.11	0.08	0.004	0.06	0.03
at%	1.78	3.94	0.27	0.06	0.05	0.08	-	0.02	0.02
Rest: Al: 93.3 Gew% = 93.8 at %									

(1) Die Analyse wurde freundlicherweise von den Vereinigten Aluminium-Werken durchgeführt.

Es handelt sich hierbei um eine Legierung auf Al-Cu-Basis, von deren Zusätzen auf die Ausscheidung nur Li und Cd wirken [1,2]. Als die für die mechanischen Eigenschaften wichtige Phase wird Θ' angesehen, die metastabile Zwischenphase in Al-Cu-Legierungen.

Der Mn-Zusatz soll als Rekristallisationshemmer wirken [3]. Die restlichen Elemente Fe, Si, Mg, Zn und Ti rühren von der Verwendung von Reinaluminium als Grundstoff her.

Bisherige Untersuchungen der Aushärtung und einiger technologischer Eigenschaften sind in [1] an einer der 2020 ähnlichen Legierung auf Reinstaluminiumbasis durchgeführt worden. Mechanische Messungen und Röntgenmessungen zeigen in [2] die Abhängigkeit der Aushärtung von der Konzentration an Li und Cd und von der Vorverformung, aber nur für eine Auslagerungsbehandlung: 16h 165°C.

An ternären Legierungen des Typs Al-Cu-Li wurde die Ausscheidungskinetik mit Hilfe von Messungen des elektrischen Widerstandes verfolgt [4]. Eine größere Fülle an Literatur findet sich über den Cd-Einfluß auf die Ausscheidung in binären Al-Cu-Legierungen [2,5,6,7,8,9,10]. Dabei handelt es sich um Röntgenmessungen [2] und um Messungen des elektrischen Widerstandes [5,8]. Aber auch elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Art der Θ' -Keimbildung durch Cd [6], zum Einbau von Cd in die Grenzfläche Θ' - α -Aluminium [7] und zur Teilchenvergrößerung [9,10] sind gemacht worden.

Als mögliche Ausscheidungen kommen für eine Al-Cu-Li-Legierung mit Gehalten an Cu und Li wie bei der Legierung 2020 in Frage [2,11]:

1) Metastabile Phasen:

- a) GP(I)-Zonen, wie in Al-4Cu, d.h. kupferreiche Plättchen;
- b) Θ oder GP(II), Al_2Cu , tetragonal, $a = 4.04 \text{ \AA}$,
 $c = 7.8 \text{ \AA}$
- c) Θ' , Al_2Cu , tetragonal mit verzerrter CaF_2 -Struktur,
 $a = 4.04 \text{ \AA}$, $c = 5.80 \text{ \AA}$

Alle drei Phasen bilden sich als Platten auf Würfелеbenen der kubisch flächenzentrierten α -Al-Matrix aus.

2) Stabile Phasen:

- a) Θ , Al_2Cu tetragonal, C16-Typ, $a = 6.066 \text{ \AA}$,
 $c = 4.874 \text{ \AA}$
- b) T_B , $\text{Al}_{15}\text{Cu}_8\text{Li}_2$, kubisch, CaF_2 -Typ, $a = 5.83 \text{ \AA}$
- c) T_1 , Al_2CuLi , hexagonal, $a = 4.97 \text{ \AA}$, $c = 9.34 \text{ \AA}$

Ferner treten bei Al-Cu-Cd-Legierungen noch die hexagonalen Phasen Cd (Gleichgewicht) und Cd' (metastabil) auf.

Die Fragen der Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Θ' -Teilchen sind in [12, 13, 14] behandelt worden. Dabei ergeben sich als Möglichkeiten sowohl ein Umgehungsmechanismus nach Orowan oder ein Schneidprozeß. In beiden Fällen sollten in der Nähe des Θ' -Teilchens Versetzungsringe zurückbleiben. Bei dem Schneidprozeß deshalb, weil die Θ' -Gleitebenen nicht parallel zu den Aluminium- $\{111\}$ -Ebenen liegen. Nach [15] sollte für große Θ' -Teilchen nur ein Orowan-Mechanismus in Frage kommen.

2. Experimentelles

=====

2.1 Wärmebehandlung

Die Legierung 2020 lag als 1,5 mm dickes Blech vor. Die Temperaturbehandlung war einheitlich: Zuerst kam eine

Lösungsglühung von 2 h bei 510°C in einem Salzbad, gefolgt von Abschrecken innerhalb einer Sekunde in Wasser von 0°C . Falls mehrere Proben für eine Auslagerungstemperatur untersucht wurden, geschahen die Lösungsglühung und das Abschrecken stets gemeinsam für alle. Die Temperatur der Lösungsglühung hat in einem engen Intervall zu erfolgen. Bei 524°C können nämlich schon einige nichtgelöste intermetallische Phasen aufschmelzen [1], während bei 500°C noch T_B im Gleichgewicht auftritt [2] (vgl. Bild 41, S. 59).

An die Lösungsglühung schloß sich eine Wärmebehandlung bei Temperaturen T zwischen Raumtemperatur (RT) und 350°C für Zeiten t_A zwischen 1 Minute und 10^4 Minuten, in manchen Fällen bis zu 30 Tagen, an. Diese Glühungen erfolgten für Temperaturen größer als 150°C im Salzbad, für niedrigere Temperaturen an Luft.

2.2 Probenform und Meßverfahren

Von dem 1.5 mm starken Blech wurden quadratische Stücke der Kantenlänge 1 cm abgeschnitten. Auf die Wärmebehandlung folgte die Bestimmung der Vickershärte HV_5 . Dieselben Proben wurden zur Messung der α -Al-Gitterkonstante a_{Al} aus Röntgenrückstrahlaufnahmen verwendet. Gemessen wurden die Al- $\{511\}$ -Linien, geeicht wurde mit den Au- $\{511\}$ -Linien. Typische Rückstrahlaufnahmen zeigt Bild 1.

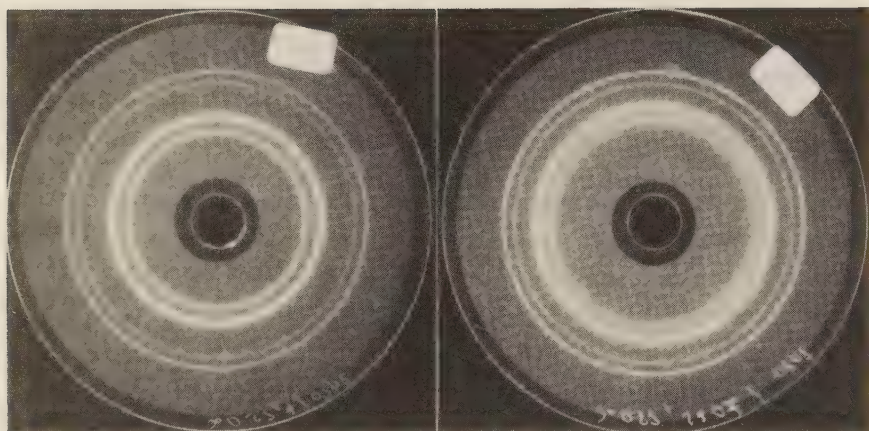


Bild 1:

Rückstrahltaufnahmen der Legierung 2020; Wärmebehandlung:
links: 4' 250°C; rechts: 7045' 250°C. Die Ringe zeigen (von
innen nach außen) folgende Reflexe (Cu-Strahlung):
Al- $\{511\}$ - $K\alpha_2$, Al- $\{511\}$ - $K\alpha_1$; Au- $\{511\}$ - $K\alpha_2$,
Au- $\{511\}$ - $K\alpha_1$.

Der Vergleich der Aluminiumringe zeigt den maximalen Unterschied, der während der Ausscheidung erreicht werden kann. Vor Ausscheidungsbeginn und nach vollendeter Ausscheidung sind die Al-Linien scharf, während im mittleren Bereich eine starke Linienverbreiterung auftritt, die zu einer starken Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit führt. Der zeitliche Beginn der Linienunschärfe entspricht dem Anfang der Änderung der Al-Gitterkonstante.

Von den Proben wurden Späne abgefeilt und gesiebt zur röntgenographischen Bestimmung der vorhandenen Ausscheidung mit Hilfe eines Goniometers in Bragg-Brentano-Anordnung. Wie bei allen Röntgenuntersuchungen wurde die Cu-K α -Strahlung verwendet. Zum Teil wurde das Linienspektrum der Proben kontinuierlich aufgenommen.

Für genaue Messungen erwies es sich als günstig, die Cu-K α_2 -Linie durch einen Kristallmonochromator zu unterdrücken. Damit ergab sich auch ein besseres Verhältnis Untergrund/Linie. Bei diesen Untersuchungen wurden für die Ausscheidungsarten Θ' , T_B , Θ und T_1 spezielle intensitätsstarke Linien $\angle 1$ herausgesucht. Gewählt wurde für Θ' der $\{110\}$ -, für T_B der $\{111\}$ -, für Θ der $\{112\}$ - bzw. $\{220\}$ - und für T_1 der $\{00.2\}$ -Reflex. Mit einem Schrittschaltwerk, dessen Schrittweite 0.02° betrug, gerechnet in Einheiten 2ϑ , wobei ϑ der Bragg'sche Winkel ist, wurden die Reflexe abgefahren. Die Zählzeit war jeweils 2 Minuten. Apparative und probenbedingte Linienverschiebungen ließen sich korrigieren durch Vergleich mit der entsprechend aufgenommenen α -Al- $\{111\}$ - Linie. Bild 2 zeigt einen typischen Linienverlauf.

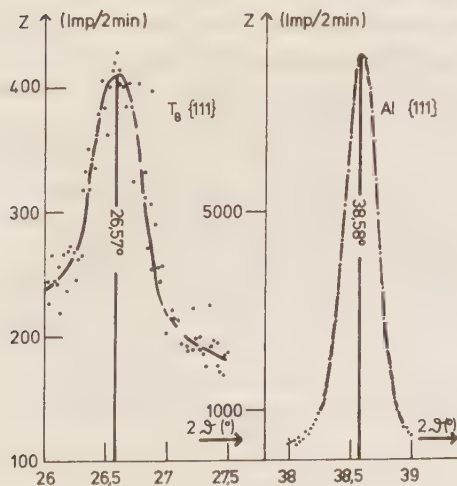


Bild 2:

Mit Monochromator und Schrittschaltwerk aufgenommene T_B - $\{111\}$ und Al- $\{111\}$ -Reflexe.

Z = Zählrate in 2 Minuten

2ϑ = doppelter Bragg'scher Winkel

Probenbehandlung:
12 Tage 250°C

Von denselben Proben wurden Dünnschliffe der Dicke 0,15mm angefertigt, die als Ausgangsmaterial für die elektrolytische Dünnung zum Zwecke der Elektronenmikroskopie dienten. Als Elektrolyt erwies sich ein Gemisch von Methanol und Salpetersäure im Verhältnis 6:1 als am günstigsten. Gedünnt wurde bei Raumtemperatur nach dem Düsenstrahlverfahren in der Apparatur von Fischione, die es erlaubt, Scheibchen, passend für die Probenhalter des Elektronenmikroskops zu verwenden.

Neben den bisher beschriebenen Proben wurde zum Zwecke der Elektronenmikroskopie das Ausgangsblech zum Teil auch auf 0.15 mm herabgewalzt, dann wärmebehandelt und elektrolytisch gedünnt.

Zur Messung des elektrischen Widerstandes dienten 1 mm dicke Drähte, die durch Hämmern und Drahtziehen hergestellt wurden. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren, bei denen für eine Auslagerungszeit t_A und Auslagerungstemperatur T jeweils eine Probe verwendet wurde, erwies es sich bei der Widerstandsmessung als günstiger, für alle Auslagerungszeiten t_A einer Temperatur T einen Draht zu verwenden, indem dieser schrittweise weiter ausgelagert wurde. Somit konnten probenbedingte Fehler bei der Messung ausgeschaltet werden.

Die Messung geschah mit einer Thomson-Brücke, die Meßlänge betrug 100 mm. Während der Messung befand sich der Draht in einem Wasserbad. Da sich die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei Temperaturen zwischen 0°C und 30°C als unabhängig vom Auslagerungszustand der Probe erwies, wurde die Temperatur des Wasserbades gemessen und die Meßwerte des elektrischen Widerstandes für alle Zustände auf die Meßtemperatur von 20°C umgerechnet.

Für Kriechversuche im Druck bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C wurden Proben in der Form kleiner Quader der Abmessungen $1.5 \times 3.0 \times 3.0 \text{ mm}^3$ verwendet. Vor der Verformung erfolgte eine Auslagerungsbehandlung von 2 Tagen bei 165°C . Das entspricht der technisch wichtigen Behandlung für maximale Festigkeit. Die verwendete Apparatur ist in [16] beschrieben. Auch die Kriechproben wurden nach dem Druckversuch für die Elektronenmikroskopie geschliffen und elektrolytisch gedünnt.

3. Ergebnisse =====

3.1 Zeit - Temperatur - Ausscheidungsdiagramm

3.1.1 Röntgenmessungen

Mit Hilfe des ganzen Spektrums der auftretenden Reflexe und des schrittweise Abtastens einzelner ausgewählter Reflexe wurden für jede Temperatur und Auslagerungszeit die vorkommenden Phasen bestimmt. Daraus ergab sich ein röntgenographisch ermitteltes Zeit - Temperatur - Ausscheidungsschaubild (Bild 3, Seite 10). Die vollen Kreise zeigen Ergebnisse der kontinuierlichen Methode, die offenen folgen aus diskreten Messungen. Jeder Kreis entspricht einem untersuchten Zustand. Die gefundenen Phasen sind eingezeichnet. Auffällig ist, daß T_1 nicht gefunden wurde und daß θ' und T_B praktisch nie getrennt werden konnten (angedeutet durch θ'/T_B). Ein Beispiel einer Andeutung des Auftretens getrennter T_B - und θ' -Reflexe ist in Bild 4 zu sehen. Dieser Trennung ist jedoch nicht zu viel Bedeutung beizumessen, da die Impulsraten noch innerhalb des statistischen Fehlers liegen. Insgesamt entspricht das Bild 3 dem in [1] aus Debye-Scherrer-Filmaufnahmen ermittelten. Jedoch machten die Autoren die Annahme, daß ab einer gewissen Temperatur nur noch T_B auftreten sollte, was nicht selbstverständlich ist.

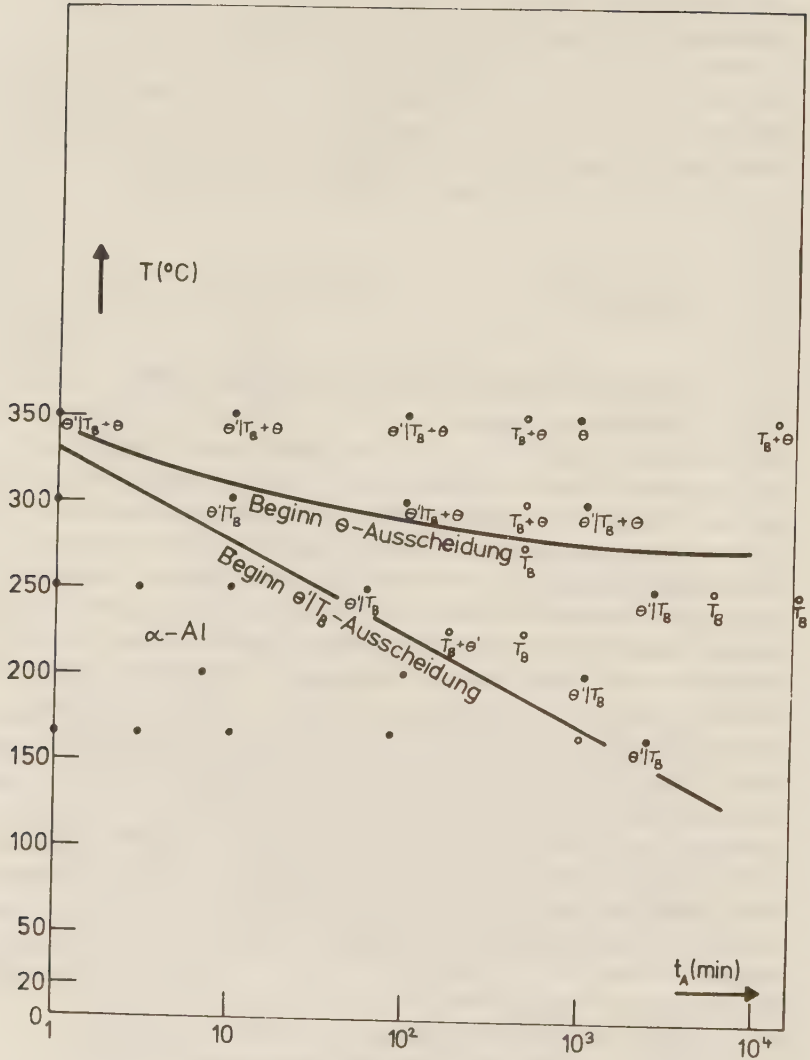


Bild 3:

Röntgenographisches Zeit t_A - Temperatur T - Ausscheidungs-Schaubild. Erklärung im Text.

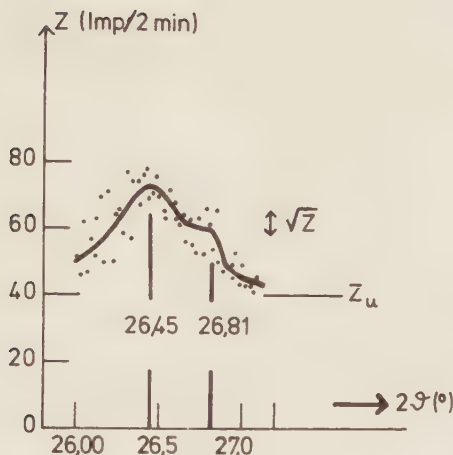


Bild 4:

Qualitative Trennung von T_B ($2\theta=26.45^\circ$) und θ' ($2\theta=26.81^\circ$)
 $\sqrt{Z}$ ist der statistische Fehler und Z_u der Streuuntergrund. Wärmebehandlung: 3h 225°C.

3.1.2 Elektronenmikroskopie

Mit dieser Methode können einzelne Ausscheidungsteilchen identifiziert werden. Für jeden Zustand wurden von einzelnen Teilchen Hellfeld-, Dunkelfeld- und Beugungsaufnahmen angefertigt. Der Nachweis der Phase geschah durch Analyse des Beugungsbildes und, falls es möglich war, wie bei θ' , T_B und T_1 durch Nachprüfung des kristallographischen Orientierungszusammenhanges [1] und des Habitus. Von jeder Probe wurden für jede Phase bis zu 6 Aufnahmen ausgewertet. Daraus ließ sich ein elektronenmikroskopisch ermitteltes Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm aufstellen (Bild 5). Die Punkte bedeuten die untersuchten Zustände. Falls θ' und T_B nicht unterschieden werden konnten, ist es durch θ'/T_B angedeutet, sonst $\theta' + T_B$.

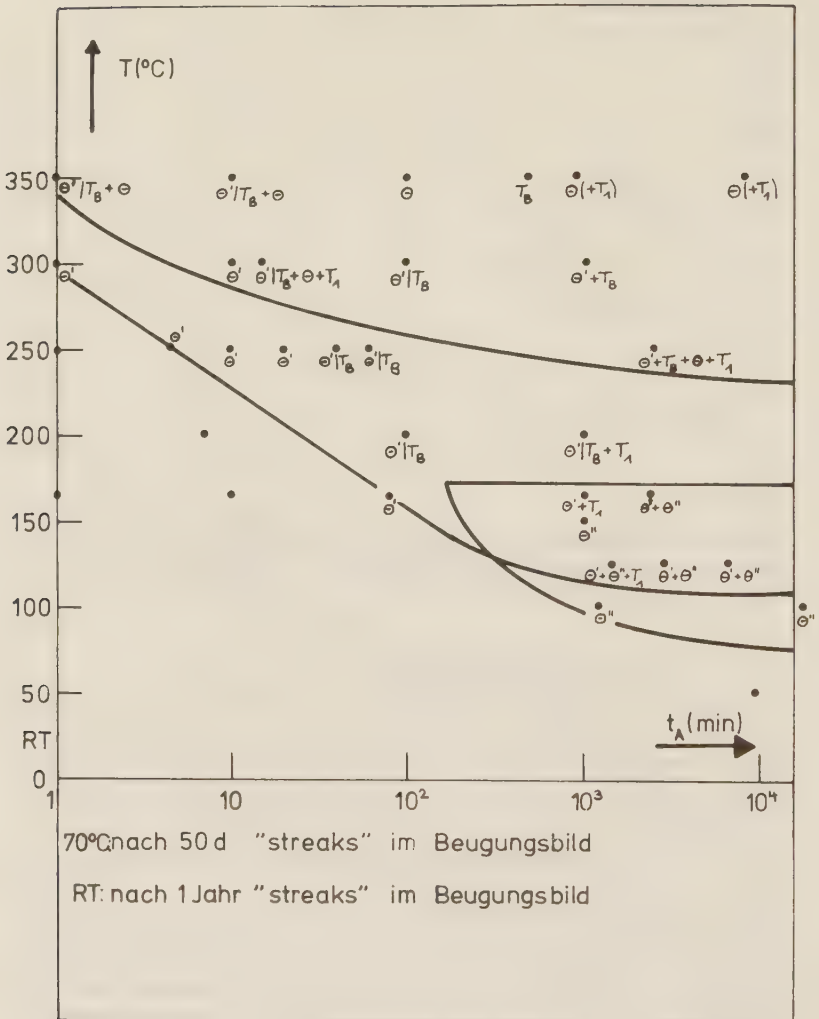


Bild 5:

Elektronenmikroskopisches Zeit t_A -Temperatur T - Ausscheidungs-Schaubild. Erklärung im Text.

Einen Vergleich der mit röntgenographischen Methoden (R) und Elektronenmikroskopie (TEM) ermittelten Z-T-A-Diagramme zeigt Bild 6.

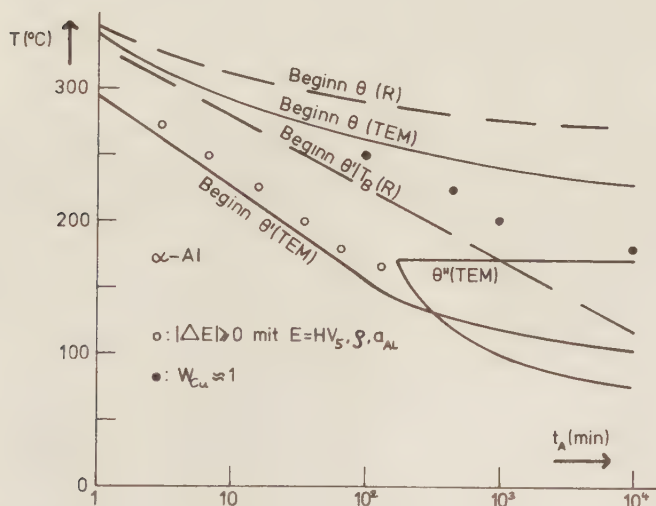


Bild 6:

Vergleichendes Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm:
R: Röntgenmessungen; TEM: Elektronenmikroskopie.
Erklärung im Text.

Das (R)-Diagramm ist zu längeren Zeiten verschoben, da unter einem Volumenanteil von 1 % praktisch keine Phasen mehr nachgewiesen werden können. Die offenen Kreise geben bei der Auslagerungstemperatur T die Zeit t_A an, bei der eine Änderung der Eigenschaft E auftritt. E kann dabei die Härte HV_5 , die α -Aluminium-Gitterkonstante a_{Al} oder den elektrischen Widerstand ρ bedeuten. Die geschlossenen Kreise markieren das Ende des Anstiegs der α -Aluminium-Gitterkonstante und damit (s. Kap. 3.2.2) das Ende der Cu-Entmischung.

Im Folgenden ist Bild 5 näher beschrieben, unterteilt nach Temperaturbereichen.

3.1.2.1 Lösungsglühung und Raumtemperatur

Der lösungsgeglühte Zustand erweist sich, durch die vielen Zusätze bedingt, als nicht homogen. (Bild 7/8).



Bild 7:

Lösungsgeglühter Zustand:
Die Teilchen sind ungelöste
Aluminide.

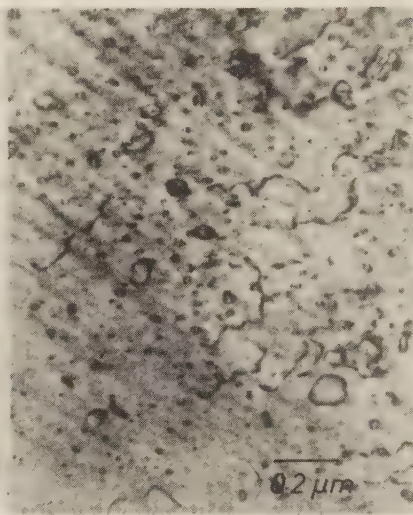


Bild 8:

Lösungsgeglühter Zustand:
Durch das Abschrecken ein-
geführte Versetzungsringe.

Vielmehr enthalten die Proben zahlreiche Teilchen unterschiedlicher Größe, die sich als komplexe Aluminide identifizieren lassen. Bild 9 zeigt ein $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ -Teilchen. Diese



Bild 9a

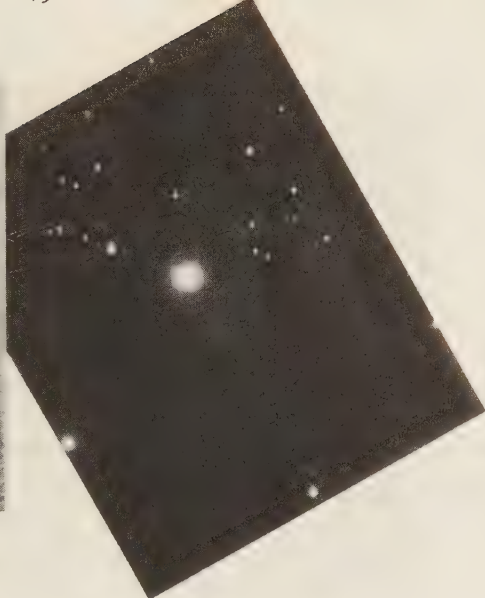


Bild 9b

Bild 9:

- a) Hellfeldabbildung
- b) Beugungsaufnahme eines $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ -Teilchens.
In der Matrix sind noch feine θ' - oder θ'' -Ausscheidungen zu sehen.
- c) Indizierung des Beugungsbildes
Matrixnormale:
[2,11,7]
 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ -Normale:
[101]
○: Matrixreflexe
⋅: Ausscheidungsreflexe

Wärmebehandlung: 40h 165°C

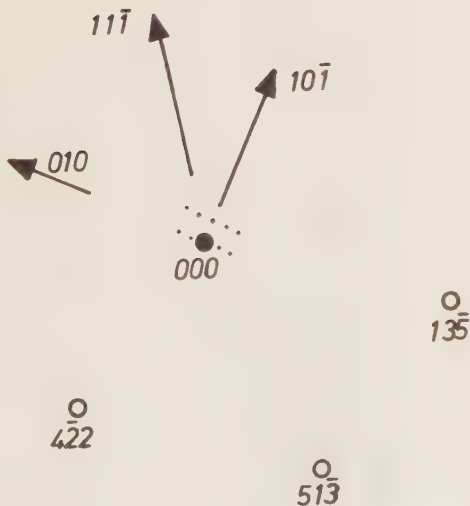


Bild 9c

Phase hat orthorhombische Struktur mit den Gitterparametern: $a = 24.11 \text{ \AA}$; $b = 12.51 \text{ \AA}$; $c = 7.71 \text{ \AA}$. Ferner konnten Teilchen der Zusammensetzung: $\text{Al}_{12}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}$ nachgewiesen werden. Auch $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ könnte auftreten. Durch diese Teilchen wird ein Großteil des vorhandenen Mn, Fe und Si gebunden und dürfte deshalb auf die eigentliche Ausscheidung keinen Einfluß haben. Die T_B -Phase, wie sie in [1] nachgewiesen wurde, fand sich nie in lösungsgeglühten Proben. Bei höherer Vergrößerung und unter günstigen Kontrastbedingungen sind zahlreiche Versetzungsringe zu sehen, die durch das Abschrecken in die Legierung hineinkommen (Bild 8).

Lagerung der Legierung bei Raumtemperatur führt zu einer leichten Aushärtung (Bild 10), die jedoch sehr langsam vor sich geht im Vergleich zu binären Al-Cu-Legierungen.

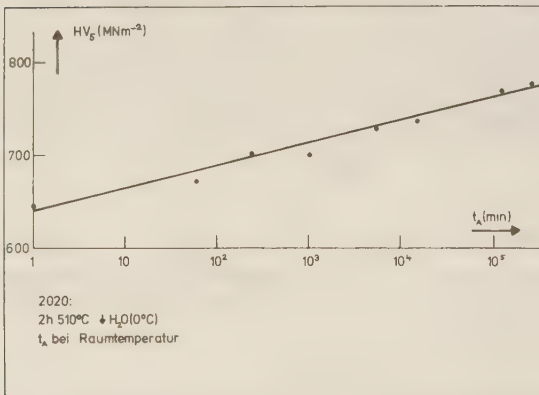


Bild 10:

Härteverlauf der Legierung 2020 bei Raumtemperaturauslagerung.

Das ist typisch für kaltaushärtende Al-Legierungen, wenn ihnen Spuren anderer Elemente zugesetzt werden, die eine hohe Leerstellenbindungsenergie aufweisen [17,18,19,20]. Nach einer Lagerung von etwa einem Jahr konnten in der Legierung 2020 zwar "streaks" // {200} - α -Al im Beugungsbild nachgewiesen werden, GP-Zonen selbst waren aber im Bild nicht zu sehen.

3.1.2.2 70 bis 165°C

In diesem Temperaturbereich haben wir es z. Teil mit der Θ'' -Ausscheidung zu tun (Bild 11). Auch diese Ausscheidungsart ist im Vergleich zu binären Al-Cu-Legierung unterdrückt. Dazu kommt eine fein verteilte Θ' -Ausscheidung (Bild 12/13), deren Größe derjenigen von Θ'' in Al-Cu-Legierungen entspricht [21]. Bild 12 und 13 zeigen den technisch verwendeten Zustand. Die Θ' -Ausscheidung ist nicht dadurch bevorzugt, daß sie zeitlich früher als in binären Al-Cu-Legierungen [23] erscheint, sondern in größerer Zahl. Charakteristisch für die Θ' -Ausscheidung sind Beugungsbilder (Bild 14), wie sie auch bei Al-Cu-Cd-Legierungen auftreten [7]. Dabei gibt es manchmal auch zusätzliche Reflexe, die einer T_1 ähnlichen Phase entsprechen könnten (Bild 14).

3.1.2.3 200 bis 350°C

Die höheren Temperaturbereiche sind charakterisiert durch verstärktes Auftreten von größerem Θ' (Bild 15). In dieser Behauptung steckt die Annahme, daß die sich zuerst bildende Phase Θ' sein wird und nicht die Gleichgewichtsphase T_B . Nach langen Auslagerungszeiten gehen die Θ' -Platten in T_B -Platten über (Bild 16). Wenn diese Ausscheidungen groß genug sind, lassen sie sich mit Hilfe der Feinbereichsbeugung unterscheiden aufgrund der leicht verschiedenen Ebenenabstände. Dabei liegt man jedoch auch mit diesem Verfahren nahe an der Grenze der Meßgenauigkeit. Neben der Θ' und T_B -Phase ist vereinzelt auch die T_1 -Phase zu beobachten (Bild 17). Längere Zeiten und höhere Temperaturen führen auch zur Ausscheidung der bekannten binären Θ -Al₂-Cu-Phase (Bild 18).

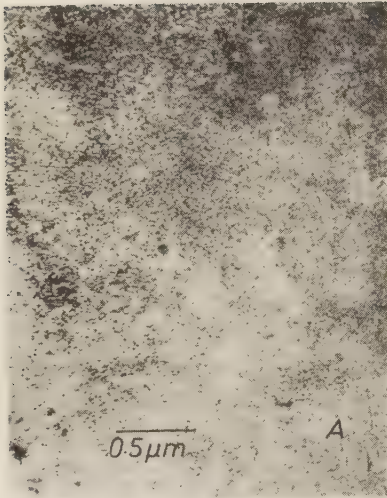


Bild 11a

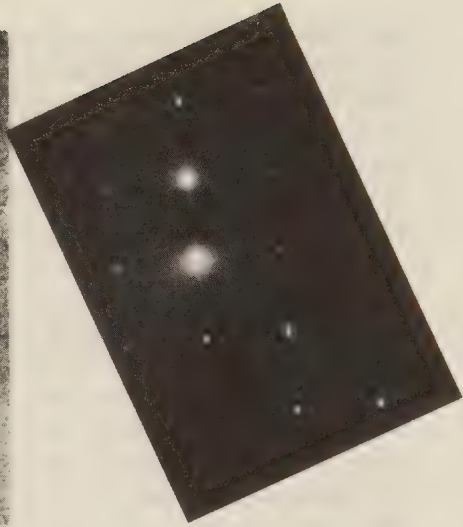


Bild 11b

Bild 11:

- a) Hellfeldabbildung
- b) Beugungsaufnahme von θ'' -Ausscheidungen.
Es sind auch größere θ' -Platten zu sehen (A).
- c) Indizierung des Beugungsbildes
Matrixnormale: $\langle 001 \rangle$
 θ'' -Normalen: $\langle 100 \rangle$
o: Matrixreflexe
-: Ausscheidungs-"streaks"

Wärmebehandlung: 12d 125°C



Bild 11c

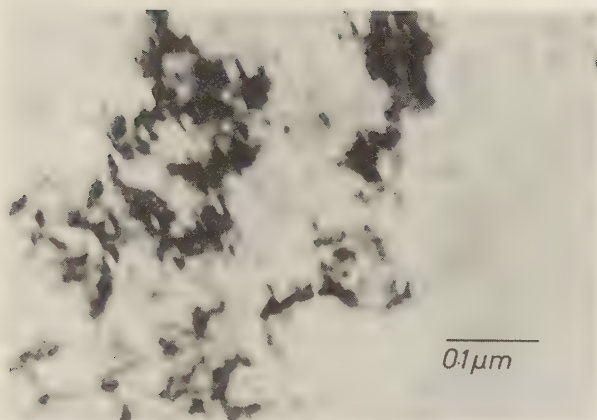


Bild 11d:

Θ'' -Plättchen, die typischen Spannungs-kontrast zeigen.
Wärmebehandlung: 12d 125°C

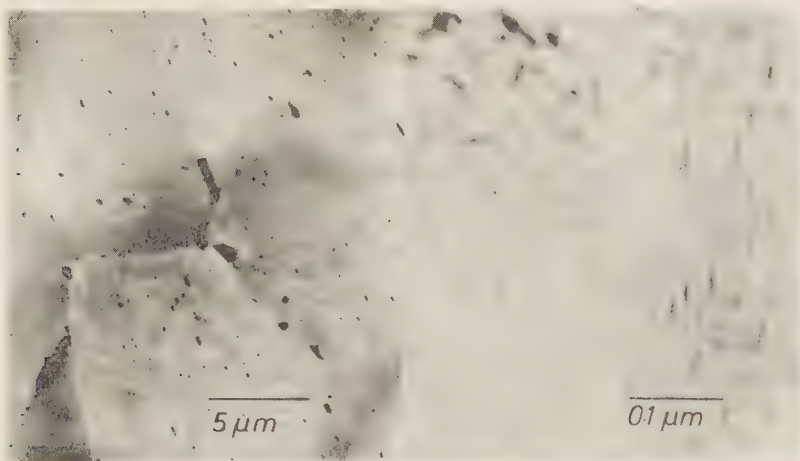


Bild 12:

Fein disperse Θ -Ausscheidung, nur als Aufrauhung des Untergrundes zu erkennen.
Wärmebehandlung: 2d 165°C

Bild 13:

Θ' -Platten bei hoher Vergrößerung.
Wärmebehandlung: 2d 165°C



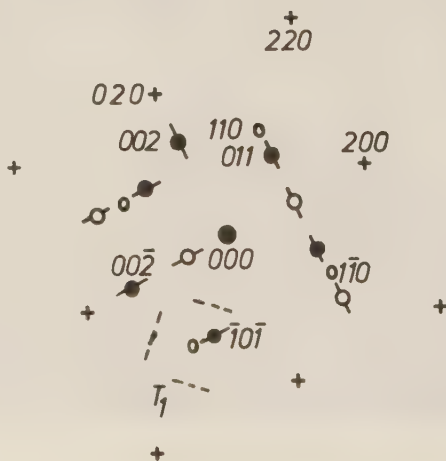
Bild 14a:

Beugungsbild von θ' -Ausscheidungen der Verteilung, wie es in Bild 12 und 13 zu sehen ist.

Bild 14b:

Indizierung von Bild 14a. Es sind nicht alle Reflexe eingezeichnet. Die zusätzlichen (verbotenen) θ' -Reflexe rühren wahrscheinlich vom Cd-Einbau in die Grenzfläche her. Weitere Reflexe stammen von einer T_1 -ähnlichen Phase (---).

+: Matrix, Normale:
 $\begin{bmatrix} 001 \end{bmatrix}$
 o: $\begin{bmatrix} \theta' \end{bmatrix}$ Normale:
 $\begin{bmatrix} 001 \end{bmatrix}$
 •: $\begin{bmatrix} \theta' \end{bmatrix}$ Normale:
 $\begin{bmatrix} 100 \end{bmatrix}$
 •: $\begin{bmatrix} \theta' \end{bmatrix}$ Normale:
 $\begin{bmatrix} 010 \end{bmatrix}$



Für die letzten beiden ist die "streak"-Richtung angegeben. $\circ$ $\otimes$: verbotene Reflexe

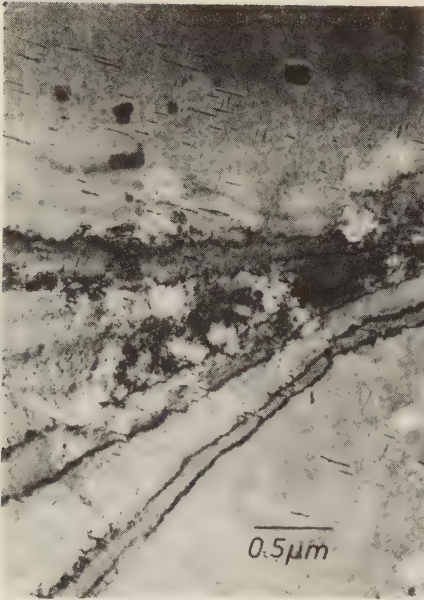


Bild 15a



Bild 15b

Bild 15:

- a) Hellfeldabbildung
 - b) Beugungsaufnahme von θ' -Platten (vgl. [22])
 - c) Indizierung des Beugungsbildes
- $+$: Matrixnormale: $\begin{bmatrix} 001 \\ 001 \end{bmatrix}$
 $\circ$: θ' , Normale: $\begin{bmatrix} 001 \\ 010 \end{bmatrix}$
 $\bullet$: θ' , Normale: $\begin{bmatrix} 001 \\ 010 \end{bmatrix}$

Wärmebehandlung: 100 min
200°C

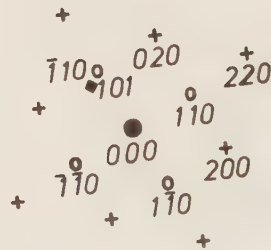


Bild 15c



Bild 16a

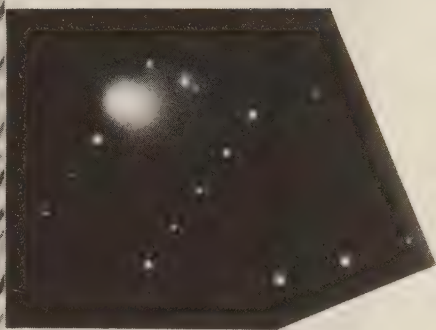


Bild 16b

Bild 16:

- a) Hellfeldabbildung
- b) Beugungsaufnahmen von T_B -Ausscheidungen

c) Indizierung des Beugungsbildes

o: Matrix, Normale: $[134]$

x: T_B , Normale: $[213]$

Wärmebehandlung:
43.5 h 250°C

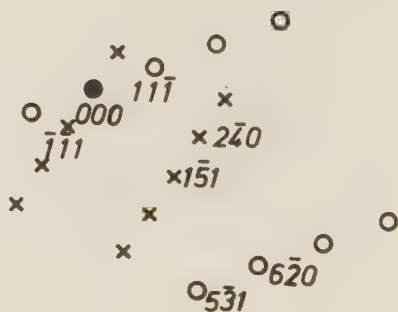


Bild 16c



Bild 17a

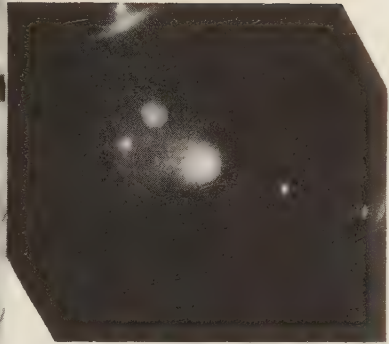


Bild 17b

Bild 17:

- a) Hellfeldabbildung
- b) Beugungsaufnahme einer T_1 -Ausscheidung (A).
- c) Indizierung des Beugungsbildes

- o : Matrix,
Normale: $[013]$
- x : T_1 ,
Normale: $[792]$
- + : T_1 ,
Normale: $[172]$

Wärmebehandlung:
15min 300°C

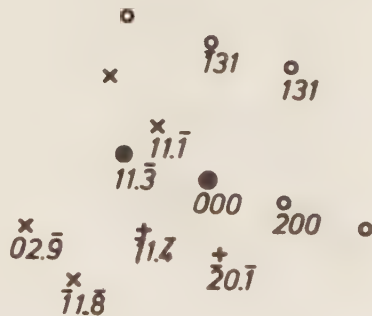


Bild 17c

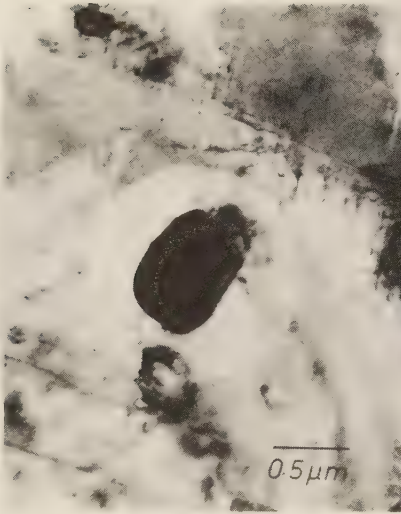


Bild 18a

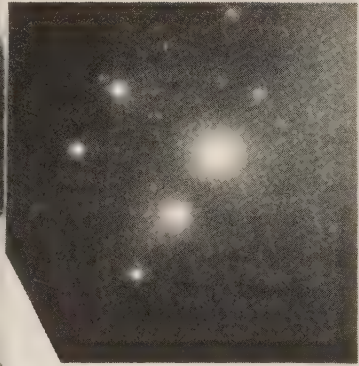


Bild 18b

Bild 18:

- a) Hellfeldabbildung
 - b) Beugungsaufnahme von einer θ - Ausscheidung
 - c) Indizierung des Beugungsbildes
- o : Matrix,
 Normale: $[211]$
- x : θ ,
 Normale: $[120]$

Wärmebehandlung:
 960min 350°C

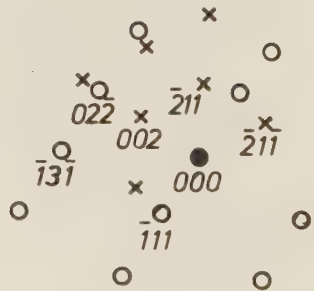


Bild 18c

3.1.2.4 Kurze Zeiten bei 250°C

Wie stark die Ausscheidungsarten von unterschiedlichen Abschreck- und Aufheizgeschwindigkeiten bei der Temperaturbehandlung abhängen, zeigen die Bilder 19 und 20. Es finden sich manchmal Bereiche, die außer der Θ' -Phase einen großen Anteil dünner Platten oder Nadeln aufweisen, die sich ähnlich wie T_1 indizieren lassen (Bild 19) und im Bild äußerlich bereits daran erkennbar sind, daß sie auf $\{111\}$ -Habitusebenen (und nicht auf $\{100\}$) liegen. Nach längeren Auslagerungszeiten ist nur noch die Widmannstättenstruktur der Θ' -Platten zu sehen (Bild 21). Vermutlich handelt es sich bei kürzeren Zeiten um einen konkurrierenden Prozeß zwischen den metastabilen Vorläufern von T_1 und T_B . Auch die Härteisothermen, auf die im übrigen später eingegangen wird, zeigen manchmal einen unterschiedlichen Verlauf (Bild 22), der auf unterschiedliche Anfangsstadien der Ausscheidung hinweist.

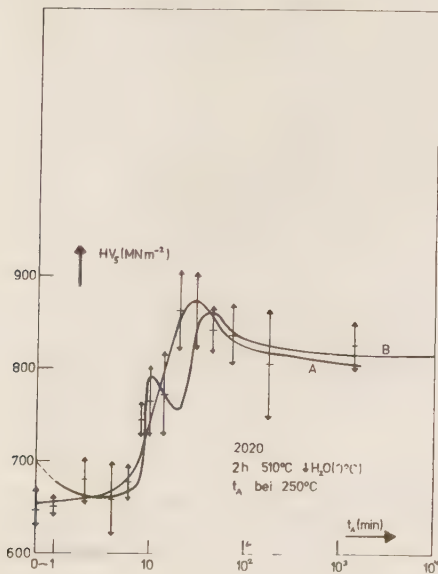


Bild 22:

Härteisothermen bei 250°C. Die Meßpunkte mit der Streuung gehören zu Kurve A.

Auch Kurve A zeigt, aber nicht so ausgeprägt wie B, eine Andeutung eines Maximums bei $t_A = 10$ min. (Meßpunkte)

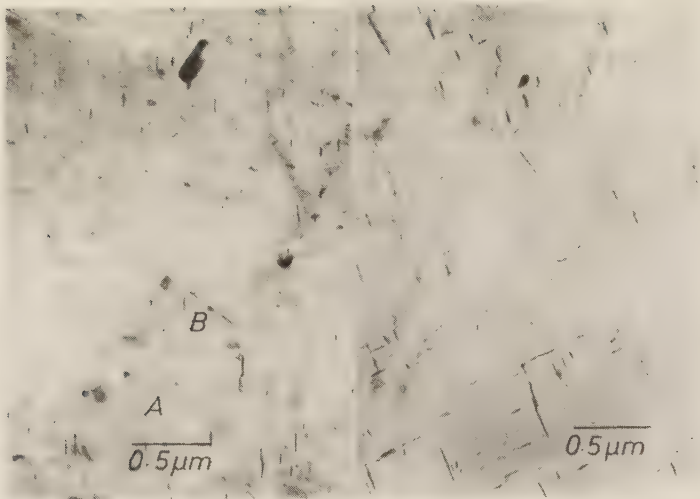


Bild 19:

Θ' -Platten (A) und T_1 -Vorläufer (B)

Wärmebehandlung bei beiden Bildern: 10' 250°C

Bild 20:

Θ' -Platten

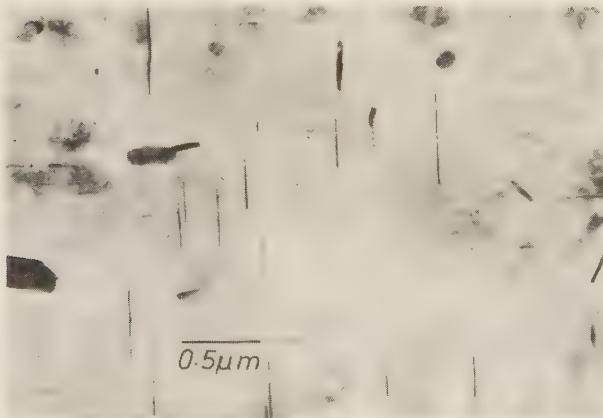


Bild 21:

Θ' -Platten bei einer Matrix- $[001]$ -Orientierung.

Wärmebehandlung: 80' 250°C

3.1.2.5 Hohe Temperaturen: 350°C

Ein ähnlich konkurrierender Prozeß findet offensichtlich auch unter den Gleichgewichtsphasen statt. Auslagerung bei 350°C kann zu unterschiedlichem Ergebnis führen (Bild 23/24). Während in dem körnigen Gefüge (Bild 23) sehr viel θ -Al₂Cu auftritt, ist in der Widmannstättenstruktur (Bild 24) T_B die vorherrschende Phase. Es erhob sich die Frage, ob es sich bei dem nach langen Zeiten bei 350°C beobachteten "körnigen" Gefüge (equiaxiale Teilchen) vielleicht um eingeformtes T_B handelt. Zur Klärung, ob T_B auch in abgerundeter Form vorliegt, wurde deshalb eine Stufenauslagerung durchgeführt:

12d 235°C + 280 min 350°C (Bild 25/26). Die Anfangsbehandlung sorgt für ausreichende T_B-Ausscheidung in Plattenform. Die Endauslagerung bei 350°C führt zu einer Vergrößerung der T_B-Ausscheidungen, z. Teil wird die Auflösung der T_B-Platten fortgesetzt, wie sie bereits in Bild 25 an den feinen Punkten (A) zu sehen ist, die sich als T_B erweisen. Der Nachweis geschah durch Dunkelfeldaufnahmen im Lichte von Ausscheidungsreflexen (Bild 27a,b). Die T_B-Ausscheidung bleibt aber immer plattenförmig.

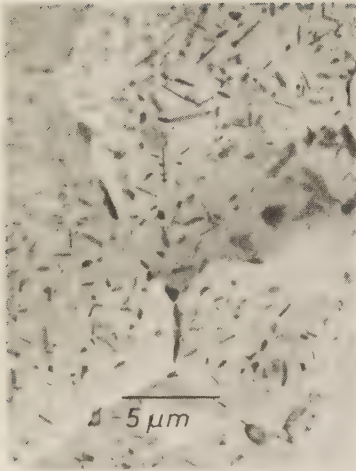


Bild 23:

Vorherrschende θ - Al_2Cu -Ausscheidung, körniges Gefüge.
Wärmebehandlung: 100' 350°C

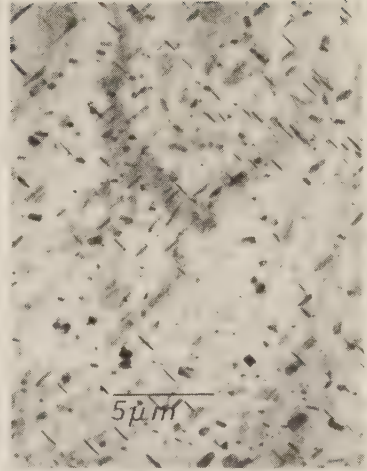


Bild 24:

Hauptsächlich T_{B} -Ausscheidung in Widmannstättenstruktur
Wärmebehandlung: 10d 350°C



Bild 25:

Widmannstättenstruktur von T_{B} -Platten.
Wärmebehandlung: 10d 235°C

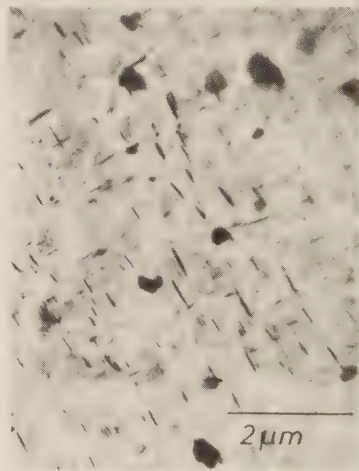


Bild 26:

Widmannstättenstruktur von T_{B} -Platten.
Wärmebehandlung: 10d 235°C +
280' 350°C

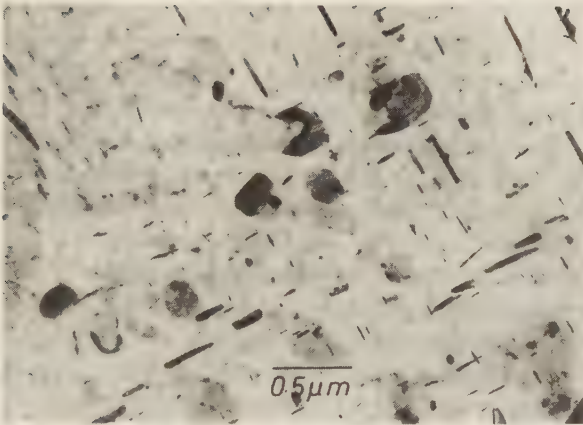


Bild 27a:

Hellfeldaufnahme: Tb-Platten und punktförmiges Tb.
Foliennormale der Matrix: $\begin{bmatrix} 001 \end{bmatrix}$ (vgl. Bild 15)
Wärmebehandlung: 10d 235°C

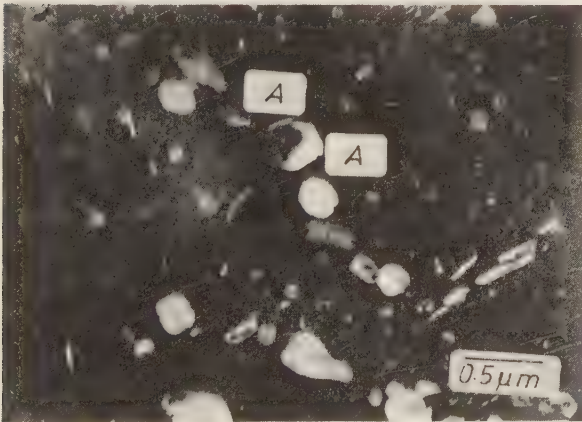


Bild 27b:

Dunkelfeldaufnahme im Lichte der drei Tb-Reflexe, (111), (200), (020), entsprechend den drei Orientierungen der Platten (vgl. Bild 15, θ' (110), (101)). Es leuchten die punktförmigen Teilchen mit auf (A).

3.2 Ausscheidungskinetik

3.2.1 Härteisothermen

Die Isothermen der Vickershärte sind in Bild 28 angegeben für die Temperaturen von 165°C bis 274°C. (Die erste Messung nach dem lösungsgeglühten und abgeschreckten Zustand ($t_A = 0$) erfolgte stets bei $t_A = 1$ min (gestrichelte Verbindung) ⁽¹⁾). Entsprechend dem Vorherrschen einer einzelnen Phase, Θ' , zeigen sie einen normalen Verlauf: Mit höherer Temperatur fallendes Härtemaximum, das sich zu kürzeren Zeiten verschiebt. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem der in [1] untersuchten Legierung, die bei 250°C ausgeprägte Streckgrenzen- und Bruchspannungsüberhöhungen zeigte.

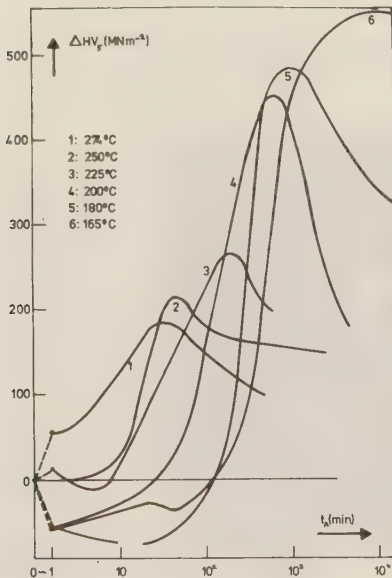


Bild 28:

Isothermen der Vickershärte HV_5 . Die einzelnen Kurven sind auf denselben Härtewert nach dem Abschrecken von der Lösungsglühung bezogen.

(1) Entsprechendes gilt für Bild 30b und 33.

Der Vergleich ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, da die Härte sowohl auf die Streckgrenze als auch die Verfestigung des Materials reagiert [24].

Es ist nicht möglich, von Härteisothermen auf den Ausscheidungsgrad zu schließen, denn trotz gleichem Entmischungsgrad kann die Härte je nach Dispersion der ausgeschiedenen Phase unterschiedlich sein.

3.2.2 Isothermen der Aluminium-Gitterkonstante

Im Gegensatz zu 3.2.1 reagieren dieses Meßverfahren und die Messungen des elektrischen Widerstandes (s. 3.2.3) praktisch nur auf Vorgänge in der α -Al-Matrix. Die an der Ausscheidung beteiligten Elemente Cu und Li erniedrigen beide die Gitterkonstante a_{Al} der Al-Matrix. Ihre Wirkung ist jedoch sehr unterschiedlich: 1 at % Li in Aluminium verringert a_{Al} um $4 \cdot 10^{-4}$ Å [11]. Da die T_1 -Ausscheidung nur vereinzelt auftritt und für vollkommene T_B -Ausscheidung nur 0,45 at % Li ⁽¹⁾ notwendig sind, beträgt die Änderung der Al-Gitterkonstante durch Entmischung von Li nur $2 \cdot 10^{-4}$ Å. Die maximal beobachtete Änderung Δa_{Al} ist $1 \cdot 10^{-2}$ Å. Man kann also annehmen, daß die Änderung der Aluminium-Gitterkonstante im Rahmen der Meßgenauigkeit nur durch die Entmischung des Cu bestimmt ist. Das ist auch mit der Messung im Einklang, da nach [11] eine Cu-Konzentration von 1.8 at % ein Δa_{Al} von etwa 10^{-2} Å ergibt. Trotz dieser vereinfachten Annahme darf nicht vergessen werden, daß sich die Einflüsse verschiedener Zusätze auf die Gitterkonstante nicht einfach addieren [25].

(1) vgl. S. 4; $T_B = Al_{15}Cu_8Li_2$: Das Verhältnis von Li: Cu ergibt sich zu 1:4. Bei vollkommener Cu-Ausscheidung (= 1.8 at%) müssen sich 0.45 at% Li ausscheiden.

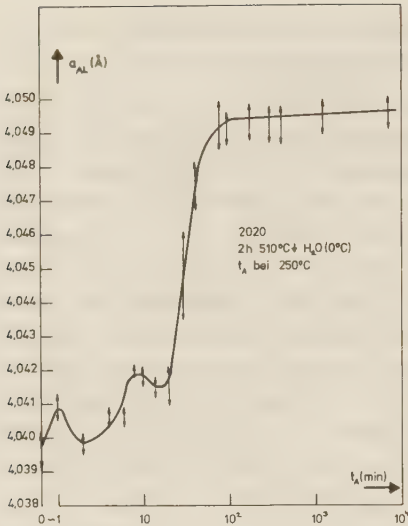


Bild 29:

Isotherme der Aluminiumgitterkonstante a_{Al} als Funktion der Auslagerungszeit t_A .

Bild 29 zeigt eine typische Isotherme der Aluminium-Gitterkonstante. Die starken Schwankungen bei kurzen Zeiten sind vermutlich durch Spannungen in der Probe bestimmt [26]. Um einen klareren Eindruck zu bekommen, ist in Bild 30a ein fester Anfangswert $a_{Al}^0 = 4.040 \text{ \AA}$ angenommen und $\Delta a_{Al} = a_{Al}(t_A) - a_{Al}^0$ aufgetragen für verschiedene Temperaturen. Der Zeitpunkt t_0 ist gegeben durch

$\Delta a_{Al} \geq 0$. Aus diesen Isothermen läßt sich durch die Annahme:

$$\Delta a_{Al} = -k \Delta c_{Cu} ,$$

wobei Δc_{Cu} die Änderung der Kupferkonzentration in der Matrix bedeutet, ein Ausscheidungsgrad des Cu für die Legierung 2020 definieren:

$$w_{Cu}(t_A - t_0) = \frac{\Delta a_{Al}(t_A - t_0)}{\Delta a_{Al}(\text{maximal})}$$

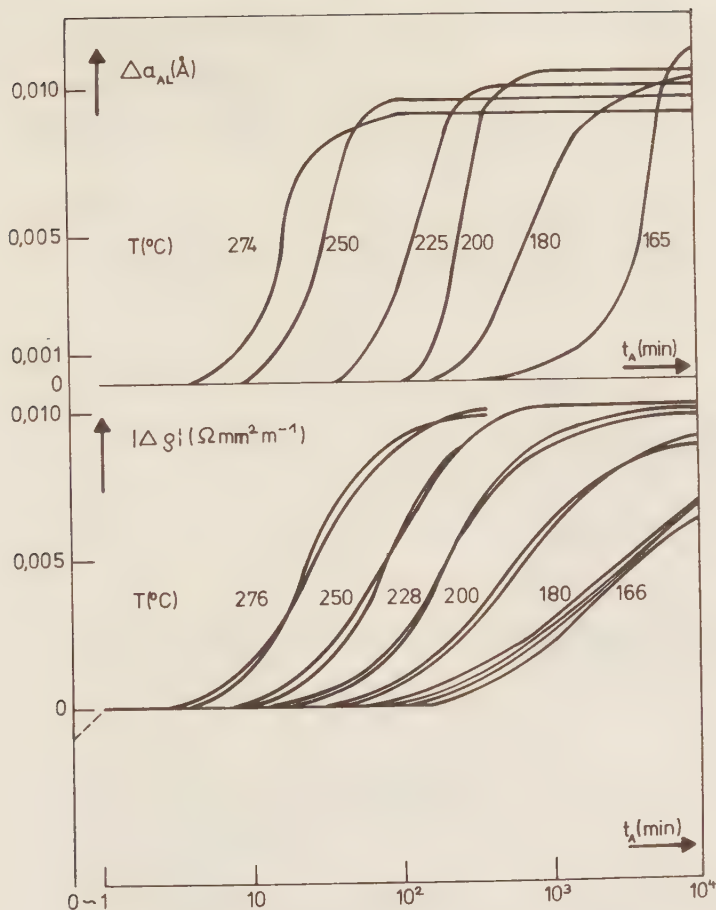


Bild 30a (oben): Isothermen der Änderung der Aluminiumgitterkonstante Δa_{Al} .

Bild 30b (unten): Isothermen der absoluten Änderung $|\Delta \rho|$ des elektrischen Widerstandes (es ist der Absolutbetrag gezeichnet, $\Delta \rho$ fällt in Wirklichkeit ab).
(vgl. Fußnote S. 30)

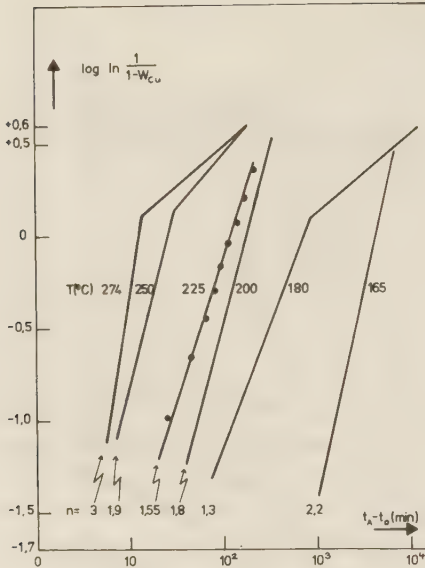


Bild 31:

Auftragung des Cu-Entmischungsgrades W_{Cu} gegenüber der normierten Auslagungszeit $t_A - t_0$.

Erklärung im Text.

Dieser Entmischungsgrad ist in Bild 31 in der Form

$$\log \ln \frac{1}{1 - W_{Cu}} = f(\log(t_A - t_0))$$

aufgetragen. Bei Gültigkeit eines Gesetzes [27]

$$W_{Cu} = 1 - \exp(-(t_A - t_0)/\tau_{Cu})^{n_{Cu}}$$

τ_{Cu} = Zeitkonstante

n_{Cu} = Zeitexponente des Cu-Entmischungsvorganges

sollten sich dabei Geraden ergeben. Für Ausscheidungsgrade $W_{Cu} \lesssim 0.7$ ist dies recht gut erfüllt. Für höhere Werte lassen sich keine Aussagen machen, da das Umbiegen der a_{Al} -Kurven (Bild 29) schlecht zu bestimmen ist.

Aus der obigen Gleichung folgt:

$$\log \ln \frac{1}{1 - W_{\text{Cu}}} = n_{\text{Cu}} \log (t_A - t_0) - n \log \tau_{\text{Cu}}$$

Falls $\log \ln \frac{1}{1 - W_{\text{Cu}}} = 0$ (entspricht $W_{\text{Cu}} = 0.63$),

ergibt sich:

$$\log \tau_{\text{Cu}} = \log (t_A - t_0)$$

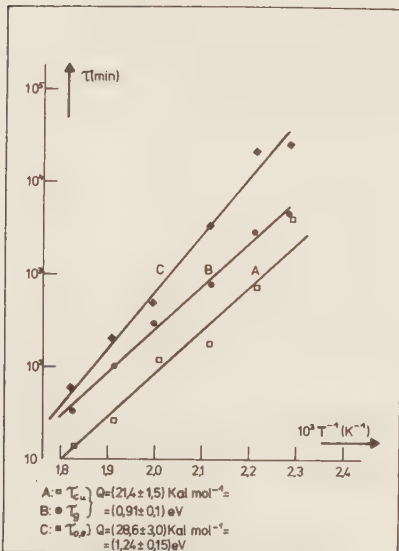


Bild 32:

Aus den Gleichungen für den Entmischungsgrad W_{Cu} bzw. W_g bestimmte τ_{Cu} und τ_g , aufgetragen gegen die reziproke Temperatur. C ist die Kurve der Zeitpunkte $\tau_{0.8}$ für $W_g = 0.8$. Q sind die aus den Geraden entnommenen Aktivierungsenergien.

In Bild 32 sind die aus den Geraden ermittelten τ_{Cu} -Werte gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. (Kurve A).

Dazu läßt sich unter der Annahme

$$\tau_{\text{Cu}} = A \exp (Q / kT)$$

eine Aktivierungsenergie ermitteln:

$$Q_{\text{Cu}} = (0.91 \pm 0.1) \text{ eV}$$

3.2.3 Isothermen des elektrischen Widerstandes

Unter der Annahme, daß Ausscheidungsteilchen einen sehr hohen elektrischen Widerstand und nur einen geringen Volumenanteil (T_B : max. 1.6 Vol%) haben, ist der elektrische Widerstand nur durch die in der Aluminium-Matrix gelösten Atome bestimmt. Nach [28] läßt sich die Widerstandserhöhung einer Legierung infolge der Mischkristallwirkung schreiben:

$$\Delta\rho = K \sum_{i < j} x_i x_j U_{ij}^2$$

ρ = spezifischer elektrischer Widerstand

K = Konstante

x_i = Atomanteil des i-ten Elementes

U_{ij} = Energieterm, der die Störung durch die Elemente i und j angibt

Unter Vernachlässigung kleinerer Ausdrücke folgt:

$$\Delta\rho = K x_{\text{Al}} (U_{\text{Al,Cu}}^2 x_{\text{Cu}} + U_{\text{Al,Li}}^2 x_{\text{Li}})$$

Die Widerstandserhöhung durch Cu-Zusatz in binären Legierungen beträgt [29]:

$$\Delta\rho / \text{at\%Cu} = 0.8 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ mm}^2 \text{ m}^{-1} / \text{at\%}$$

Für Li ergibt sich entsprechend [30]

$$\Delta\rho / \text{at\%Li} = 0.9 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ mm}^2 \text{ m}^{-1} / \text{at\%}$$

Wenn man nun annimmt, daß auch in vielkomponentigen Legierungen $\Delta\rho_{\text{Cu}} \approx \Delta\rho_{\text{Li}}$ und $x_{\text{Al}} \approx \text{const}$, folgt:

$$\Delta\rho = k' (x_{\text{Cu}} + x_{\text{Li}})$$

Mit diesem Ausdruck läßt sich analog zu 3.2.2 ein Gesamtausscheidungsgrad W_g definieren:

$$W_g = \frac{\Delta\rho (t_A - t_0)}{\Delta\rho (\text{maximal})}$$

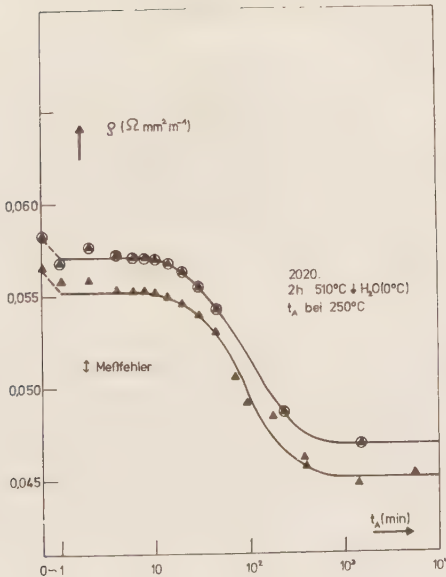


Bild 33:

Isothermen des elektrischen Widerstandes bei 250 - Auslagerung für zwei verschiedene Drähte der Legierung 2020. (vgl. Fußnote S.30)

In Bild 33 ist eine Kurve mit Meßpunkten für den Verlauf des elektrischen Widerstandes gezeigt. Der maximale meßbedingte Fehler beträgt 0.5 %. Die Summe aller Widerstandsisothenmen erscheint in Bild 30b (Seite 33). Dabei ist nur die Differenz zum Ausgangswert aufgetragen. Ein Vergleich der Bilder 30a u. b zeigt, daß die a_{Al} -Isothermen ihren Endwert früher erreichen.

In Bild 34 ist die analoge Auftragung zu Bild 31 gemacht. Die aus der Gleichung

$$W_g = 1 - \exp(-(t/\tau_g)^{n_g})$$

bestimmten n_g -Werte des Gesamtausscheidungsgrades W_g nehmen mit fallender Temperatur gleichmäßig von 1.23 auf 0.89 ab. Trägt man τ_g (vgl. S. 35) gegen $\frac{1}{T}$ auf (Bild 32, Kurve B), so erhält man im Rahmen der Fehlergrenze dieselbe Aktivierungsenergie wie für τ_{Cu} (Kurve A).

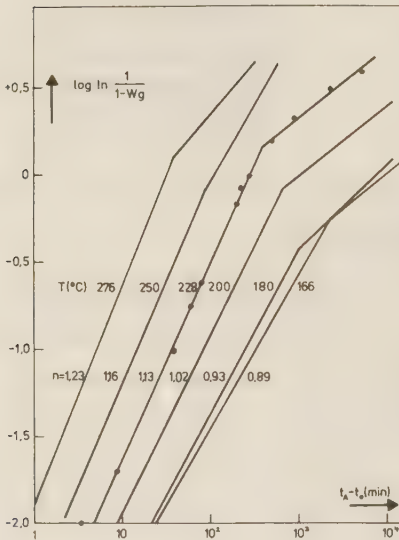


Bild 34:

Abhängigkeit des aus Widerstandsmessungen ermittelten Gesamtausscheidungsgrades W_g von der Auslagerungszeit $t_A - t_0$.

Man kann dagegen auch einen Zeitpunkt $t_A - t_0$ betrachten, der nach dem Abknicken der $\log \ln \frac{1}{1 - W_g}$ -Kurven in Bild 34 liegt, z.B.

$$\log \ln \frac{1}{1 - W_g} = + 0.2 \text{ (entspricht } W_g = 0.8)$$

Dieser Zeitpunkt

$$t_A - t_0 / W_g = 0.8 = \tau_{0.8}$$

ist in Bild 32 auch aufgetragen (Kurve C) und ergibt bei Annahme derselben Beziehung

$$\tau_{0.8} = A' \exp (Q(\tau_{0.8}) / kT)$$

eine höhere Aktivierungsenergie:

$$Q(\tau_{0.8}) = (1.24 \pm 0.15) \text{ eV.}$$

3.3 Kriechversuche

Die aus den Messungen erhaltenen Längenänderungen Δl in Abhängigkeit von der Zeit t wurde in der Form $\log \dot{\epsilon}$, wobei $\dot{\epsilon}$ die Kriechgeschwindigkeit ist, gegen die wahre Dehnung ϵ aufgetragen [31]. Typische Kurvenformen zeigt Bild 35.

Wegen der geringen Probengröße war die Bestimmung der Verformungsgeschwindigkeit bei $\dot{\epsilon} \approx 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ schon sehr ungenau. σ_0 bedeutet die Anfangsspannung, die Zahlen an den Lastwechseln [31] geben die wahren Spannungen σ in MNm^{-2} an. Die Lastwechsel zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit ergaben Werte von n zwischen 18 und 70.

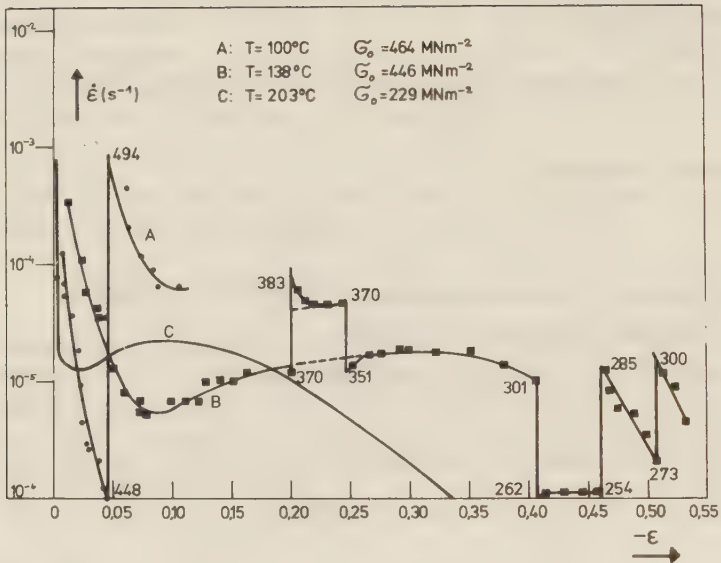


Bild 35:

Kriechkurven der Legierung 2020; Ausgangszustand:
 2d 165 C. $\dot{\epsilon}$ ist die Verformungsgeschwindigkeit, $-\epsilon$ die
 Längenabnahme im Druckversuch.

Dabei ist n definiert durch ⁽¹⁾

$$n = \left. \frac{\partial \log \dot{\epsilon}}{\partial \log \sigma} \right|_{\epsilon, T}$$

Speziell bei den in Bild 35 abgebildeten Lastwechseln
 ergaben sich folgende n -Werte:

Kurve A: $n = 61$

Kurve B: $n = 29, 26, 20, 19, 18$ (mit steigendem $-\epsilon$)

⁽¹⁾ Der Spannungsexponent n ist nicht zu verwechseln mit
 dem Zeitexponent n_{Cu} und n_g (S. 34 und 38)

Aus diesen Lastwechseln lassen sich auch Aktivierungsvolumina ermitteln:

Unter der Annahme:

$$\dot{\epsilon} = K \exp(-(Q - V\sigma) / 2kT)$$

wobei K eine Konstante, V das Aktivierungsvolumen und Q die Aktivierungsenergie ist, folgt

$$\ln \dot{\epsilon} = K' - \frac{Q}{2kT} + \frac{V\sigma}{2kT}$$

Daraus

$$\sigma = \frac{2kT}{V} \left(\ln \dot{\epsilon} - K' + \frac{Q}{2kT} \right)$$

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right|_{T, \epsilon} = \frac{2kT}{V}$$

Umordnung führt zu dem Aktivierungsvolumen V:

$$V = 2kT \cdot \frac{1}{\left. \frac{\partial \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right|_{T, \epsilon}}$$

Damit ergeben sich Aktivierungsvolumina von $44 b^3$ im Mittel mit Abweichungen von $\pm 14 b^3$. Dabei bedeutet b den Betrag des Burgers-Vektors, also den kleinsten Atomabstand:

$$b = \frac{1}{2} a_{Al} \langle 110 \rangle$$

Die V-Werte sind also noch kleiner als die in [32] für Aluminium mit löslichen Zusätzen angegeben.

Unterhalb von $\sigma_0 = 186 \text{ MNm}^{-2}$ verformten sich die Proben im gesamten Temperaturbereich nur unmeßbar langsam.

Auffällig ist an den Kriechkurven, daß nach anfänglichem steilen Abfall ein Minimum der Kriechgeschwindigkeit auftritt, gefolgt von einem Anstieg, Maximalwert und späterem Abfall. Damit erscheint eine Auswertung auf stationäre Bereiche nicht sehr sinnvoll. Die Minima bzw. Maxima verschieben sich mit höheren Temperaturen zu kürzeren Zeiten.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben nach Versuchsende zeigen die Bilder 36-39. Bei den bei 200°C verformten Proben ist eine deutliche Teilchenvergrößerung zu erkennen (vergleiche Bild 38 mit Bild 13) etwa Faktor 2, während die bei Temperaturen unterhalb der Auslagerungstemperaturen verformten Proben eine Vergrößerung nur ahnen lassen (Bild 36). Es wurde auch keine Versetzungszellstruktur gefunden, sondern eine mehr oder weniger regellose Versetzungsverteilung. Schneidprozesse scheinen nicht oder nur selten aufzutreten. Bild 37 zeigt ein Beispiel (Pfeil). Die Wechselwirkung zwischen den θ' -Teilchen und den Versetzungen ist hauptsächlich auf Umgehungsmechanismen zurückzuführen.

θ' -Platten, parallel zur Folie (Bild 38), zeigen häufig eine Streifung, die auf Versetzungen um die Platten zurückzuführen ist [14].

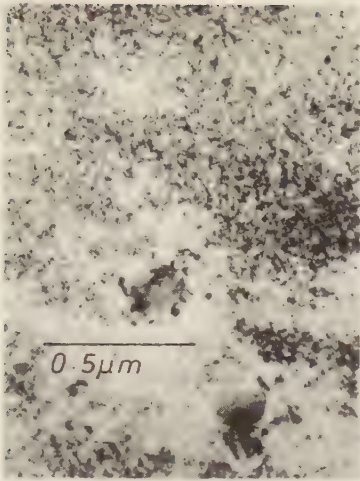


Bild 36:

Kriechprobe, ($\epsilon_{\max} = -0.07$;
 $T = 150^\circ\text{C}$; Versetzungsge-
 wirr und plattenförmige
 Θ' -Ausscheidung

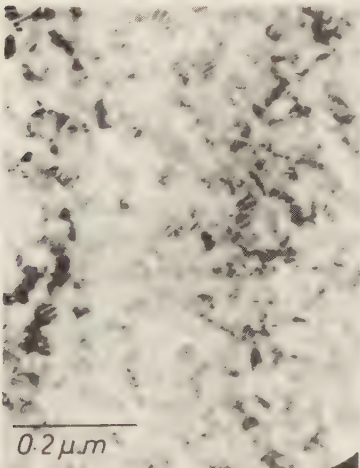


Bild 38:

Endzustand einer Kriechprobe
 nach Verformung bei 203°C
 (Kurve C im Bild 35);
 $\epsilon_{\max} = -0.33$
 Θ' -Platten parallel zur Folie

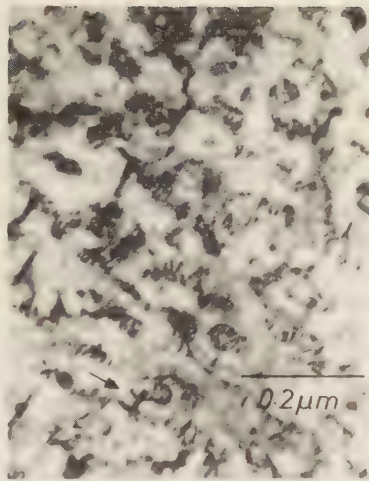


Bild 37:

Endzustand einer Kriech-
 probe nach Verformung bei
 203°C (Kurve C im Bild 35);
 $\epsilon_{\max} = -0.33$
 Θ' -Platten parallel und
 senkrecht zur Folie

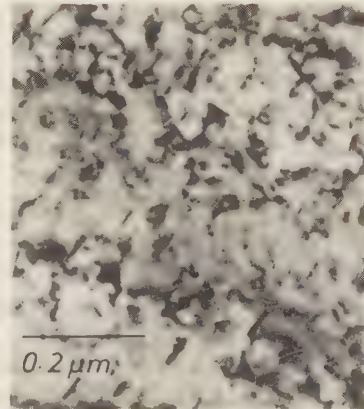


Bild 39:

Endzustand einer Kriech-
 probe nach Verformung bei
 203°C (Kurve im Bild 35);
 $\epsilon_{\max} = -0.33$
 Θ' -Platten senkrecht zur
 Folie

4. Diskussion =====

4.1 Die Keimbildung der θ' -Phase

Wie durch die vorher beschriebenen Untersuchungen gezeigt wurde, ist durch den Zusatz der Elemente Li und Cd die θ' -Phase im Vergleich zur θ'' -Ausscheidung stark begünstigt. Man kann diese Bevorzugung anhand der Keimbildung beschreiben.

Für die Keimbildung einer Phase im festen Zustand aus einer übersättigten Matrix läßt sich eine Energiebilanz angeben (S. 621 in [27]):

$$\Delta G = n \left(\Delta u^{\alpha\beta}(\underline{x}, \underline{x}') + \Delta u_s \right) + \eta \sigma(\underline{x}, \underline{x}') n^{2/3} \quad (1)$$

Dabei ist ΔG der Gewinn an freien Enthalpie, wenn sich ein β -Agglomerat der Zusammensetzung $\underline{x}'$ aus n Atomen aus der übersättigten α -Matrix der Zusammensetzung $\underline{x}$ bildet. $\underline{x}' = (x_1', x_2', \dots)$ mit x_1 = Atomanteil des i -ten Elementes.

$\Delta u^{\alpha\beta}$ ist der Unterschied im chemischen Potential der α - und β -Phasen, wobei hier speziell angenommen wird, daß sich die Zusammensetzung der α -Matrix praktisch nicht ändert bei der Keimbildung. $\Delta u^{\alpha\beta}$ gibt die maximale treibende Kraft an. Ihr wirken entgegen σ und ein Strukturterm Δu_s , der die Änderung der Gitterparameter, damit die Fehlpassung oder auch den Aufwand an elastischer Energie angibt. η beschreibt die Form des neugebildeten Keimes und σ den Aufwand an chemischer Grenzflächenenergie, hervorgerufen durch den Wechsel der Bindungsverhältnisse beim Übergang von einer Phase zur anderen.

(1) Beachte: $\Delta G < 0$ und $\Delta u^{\alpha\beta} < 0$, während $\Delta u_s > 0$ und $\sigma > 0$.

Die Keimbildung der β -Phase ist dann erleichtert, wenn $\Delta\mu^{\alpha\beta}$ möglichst groß und $\Delta\mu_s$ und σ möglichst klein gehalten werden.

4.1.1 Einfluß des Lithiums

In [2] wird vermutet, daß der Li-Zusatz die θ' -Ausscheidung deshalb fördert, weil sich Li in θ' lösen und damit das chemische Potential der θ' -Phase erniedrigen könnte. Diese Annahme wird durch die vorliegenden Messungen bestätigt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen und die Röntgenmessungen zeigen in gemeinsamer Aussage, daß θ' und T_B den gleichen äußeren Habitus haben. Damit und aufgrund der sehr ähnlichen Kristallstruktur läßt sich schließen, daß es sich beim Übergang von θ' nach T_B um Lösung von Li in θ' handelt. Man betrachte nämlich die Elementarzelle von θ' (Bild 40): Statt die Gitterkonstante a in $\theta' \langle 100 \rangle$ -Richtung zu messen, kann man eine neue Gitterkonstante a' in $\theta' \langle 110 \rangle$ -Richtung definieren. Damit erhält man für θ' die doppelte Größe der Elementarzelle und folgende Gitterparameter [1]:

$$\begin{aligned}\theta' : a' &= 5.72 \text{ \AA} \\ c &= 5.80 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Im Vergleich dazu hat die kubische Elementarzelle von T_B die Kantenlänge:

$$T_B : a = 5.83 \text{ \AA}$$

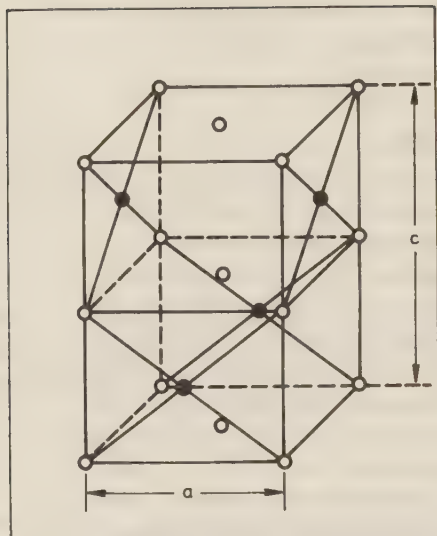


Bild 40:

Elementarzelle
von θ' ; offene
Kreise: Al-Atome,
geschlossene
Kreise: Cu-Atome.
Gitterkonstanten
 a und c siehe
S.4 .

Die T_B -Elementarzelle geht also aus θ' durch eine leichte Gitterexpansion in der Ebene senkrecht zur c -Achse von θ' hervor und durch eine geringfügige Verlängerung der c -Achse.

Der Li-Einbau in θ' lässt sich wie folgt verstehen: θ' ist nicht vollkommen geordnet [24]. Vielmehr lassen Röntgenuntersuchungen darauf schließen, daß sich in jeder Elementarzelle eine Al-Leerstelle befindet, und daß im Mittel in jeder fünften θ' -Elementarzelle ein Cu-Atom durch ein Al-Atom ersetzt ist. Diese lockere Struktur mit Leerstellen ergibt eine mittlere Zusammensetzung von $\theta' = \text{Al}_{3.6}\text{Cu}_2$ und ist gut zum Einbau weiterer Atome, hier bei der Legierung 2020 von Li-Atomen, geeignet. Dazu kommt

noch, daß nach $\lceil 33 \rceil$ Li in Aluminium als Zwischen-
gitteratom die Oktaederplätze besetzen kann. Daher hat
es auch eine hohe Leerstellenbindungsenergie von
0,26 eV $\lceil 34 \rceil$ in Aluminium. Auch in der Θ' -Struktur
ist zu erwarten, daß sich Li anstelle einer Leerstelle
in das Ausscheidungs-gitter einbaut. Die Θ' -Elementar-
zelle besitzt nach obiger Aufstellung die Zusammen-
setzung $\text{Al}_{7.2}\text{Cu}_4$, während für T_B in $\lceil 1 \rceil$ $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Li}$
und in $\lceil 11 \rceil$ $\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_4\text{Li}$ angegeben wird. Das bedeutet,
daß T_B aus Θ' durch Hinzufügen eines Li-Atoms ent-
steht. Dieser zusätzliche Einbau eines Li-Atoms entspricht
einer Vergrößerung der Gitterkonstanten.

Falls Li schnell im Gitter diffundieren kann, solange
es nicht durch Leerstellen blockiert wird, geht der
Einbau rasch vor sich. Eine Blockade von Li durch
Leerstellen verlangsamt dagegen diesen Prozeß.

Der Verlauf der Isotherme des elektrischen Widerstandes
und der α -Al-Gitterkonstanten deutet auf einen nach-
träglichen Li-Einbau hin (Bild 30): Der Gesamtaus-
scheidungsgrad W_g hinkt immer hinter der Cu-Entmischung
hinterher, obwohl der Beginn für beide Prozesse etwa
bei demselben Zeitpunkt liegt. Daraus ist zu folgern,
daß sich im betrachteten Temperaturbereich erst Θ'
bildet, welches dann später durch Li-Einbau in die
ternäre Gleichgewichtsphase T_B übergeht.

Schließt man zurück auf den Anfang der Ausscheidung,
so kann man wegen der starken Ähnlichkeit der Gleichge-
wichtsphase T_B und der Zwischenphase Θ' ähnliche Ver-
läufe des chemischen Potentials erwarten. Damit wird
die treibende Kraft zur Θ' -Ausscheidung erhöht, wenn
auch immer noch gelten muß, daß der Absolutbetrag des
chemischen Potentials von Θ' kleiner ist als von T_B .

Li hat jedoch nicht nur einen positiven Einfluß. Betrachtet man die elastische Energie Δu_s , so erkennt man beim Vergleich der Atomvolumina von θ' und T_B , daß T_B eine höhere elastische Verzerrung bei vollkommener Kohärenz mit der Al-Matrix hervorruft. Ob auch ein Einfluß auf die chemische Grenzflächenenergie durch Li vorhanden ist, läßt sich nicht mit Sicherheit behaupten. Da es sich beim Li-Einbau in θ' um einen Volumeneffekt handelt und die Li-Konzentration in der Matrix etwa 3.5 at % nach vollendeter Ausscheidung beträgt, in der Ausscheidung dagegen 9 at %, ist der Unterschied in der Konzentration, der ein Maß für den chemischen Beitrag zur Grenzflächenenergie σ angibt, nicht sehr hoch im Vergleich zu 0.2 at % Cu im α -Al und ca. 30 at % Cu in der Ausscheidung.

Eine Benachteiligung der θ'' -Ausscheidung aufgrund eines Li-Zusatzes ist ebenfalls zu erwarten. θ'' ist eine mit der α -Al-Matrix vollkommen kohärente Ausscheidung und ist also in seiner Struktur der Al-Matrix sehr ähnlich. Nach [35, 36] besteht die θ'' -Ausscheidung aus einer periodischen Folge von einer Cu-Schicht und drei Al-Schichten. Diese Struktur besitzt keine Ähnlichkeit mit einer Gleichgewichtsphase in ternären Al-Cu-Li-Legierungen. Daher sollte Li ohne Einfluß auf die θ'' -Keimbildung sein. Wegen der fördernden Einwirkung auf die θ' -Keimbildung wird also letztere Phase bevorzugt auftreten.

Als Summe läßt sich sagen, daß Li durch die Erhöhung der Triebkraft zur Ausscheidung von θ' dessen kritische Keimgröße verringert und damit die Anzahl sich ausscheidender θ' -Teilchen erhöht.

4.1.2 Einfluß des Cd-Zusatzes

Im Gegensatz zu Li wirkt das Cd nicht als Volumeneffekt auf die Ausscheidung. In Al-Cu-Legierungen mit Spuren von Cd in derselben Größenordnung, wie Cd der Legierung 2020 zugesetzt ist, findet man einen doppelten Effekt.

Nach [6] stabilisiert Cd die durch das Abschrecken von der Lösungsglühung in das Material hineingebrachten Leerstellenagglomerate. Dieser Effekt wurde gezeigt durch Vergleich der Leerstellenringe in Al₄Cu und Al₄Cu 0.01 Cd-Legierungen. Auch nach Glühbehandlungen bei höherer Temperatur bleiben die Leerstellenringe für den Anfang stabil und bilden günstige Keimorte für die heterogene Keimbildung der θ' -Ausscheidung. Damit verbunden ist in der oben angegebenen Energiebilanz eine Verringerung des elastischen Terms Δu_s . Diesen Effekt der Leerstellenbindung zeigen viele Zusätze in Al-Legierungen [37]. Voraussetzung ist eine hohe Leerstellen-Bindungsenergie, die immer bei Elementen mit geringer Löslichkeit auftritt [38]. Schätzt man nach [39] ab, wieviele von den eingeschreckten Leerstellen (Konzentration etwa 10^{-4}) an Cd-Atome gebunden sein können, wobei die Cd-Leerstellen-Bindungsenergie gleich 0.32 eV genommen wird [40], so erhält man als Ergebnis, daß es in einer Legierung mit 0.06 at% Cd⁽¹⁾ praktisch keine freien Leerstellen gibt. Das erklärt auch die Verringerung der Bildungsrate von GP-Zonen, die Leerstellen zum Cu-Transport brauchen.

Der zweite Einfluß des Cd bezieht sich auf Verringerung des chemischen Terms der Grenzflächenenergie σ . Eine Verkleinerung von σ wurde bereits in [2] vermutet. Messungen der Grenzflächenenergie mit Hilfe einer kalorimetrischen Methode an großen θ' -Teilchen [10]

(1) vgl. S. 2: Die Legierung 2020 enthält 0,06 at% Cd.

ergaben für Al-Cu-Legierungen

$$\sigma_{\theta'} = 1530 \text{ erg cm}^{-2} = 1.53 \text{ Nm}^{-1}$$

Ein Cd-Zusatz von 0.1 Gew% verringert diesen Wert auf

$$\sigma_{\theta'}(\text{Cd}) = 250 \text{ erg cm}^{-2} = 0.25 \text{ Nm}^{-1}$$

während für θ'' ein maximaler Wert von

$$\sigma_{\theta''} = 530 \text{ erg cm}^{-2} = 0.53 \text{ Nm}^{-1}$$

bestimmt wurde. Diese Grenzflächenenergien entsprechen einem Mittelwert aus Peripheriefläche und der Grenzfläche in der Habitusebene der Ausscheidungsplatten.

Ein Modell, wie der Cd-Zusatz die Energie der inkohärenten Peripherie-Fläche der θ' -Teilchen herabsetzen könnte, ist in [2] angegeben. Die großen Cd-Atome

(Metallischer Radius bei Koordinationszahl 12:

$$r(\text{Cd}) = 1.508 \text{ \AA}; r(\text{Al}) = 1.429 \text{ \AA}; r(\text{Cu}) = 1.276 \text{ \AA} \quad [41])$$

können in die Lücken dieser Struktur eingebaut werden.

Bei Anwendung des Wulff'schen Theorems ⁽¹⁾ [42] für

die plattenförmigen Ausscheidungen von θ' muß aber auch die kohärente θ' -Grenzflächenenergie erniedrigt

werden. Das kann [7] durch Einbau von Cd in die locker gepackten Cu-Ebenen in der θ' -Struktur

(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{3}{4}$ Plätze) geschehen (Bild 40, S.46).

Dieser Einbau könnte ein Beugungsbild ähnlich dem in Bild 14 ergeben, obwohl die Unterscheidung zu einem durch Doppelbeugung hervorgerufenen Ausscheidungsmuster nicht eindeutig ist. Daß dieser Cd-Einbau nicht nur

(1) Dieses besagt für ein Teilchen in Form eines Polyeders, daß der Abstand jeder Fläche vom Zentrum des Teilchens proportional ist der Grenzflächenenergie dieser Fläche.

über Verringerung der elastischen Verzerrung wirkt, läßt sich dadurch klarmachen, daß ein Cd-Einbau die Breite der Grenzfläche erhöht und damit den großen Cu-Konzentrationsgradienten über die Grenzfläche hinweg verringert.

Eine vergleichbare doppelte Wirkungsweise des Cd ist in der Legierung 2020 auch zu erwarten. Die Θ' -Platten bleiben fein verteilt auch nach längeren Auslagerungszeiten. Jedoch lassen sich durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen die Wirkungen des Cd- und des Li-Zusatzes nicht trennen. Beide Elemente bewirken eine Erhöhung der Keimzahl durch Verringerung der kritischen Keimgröße, Li durch Erniedrigung der freien Enthalpie, Cd durch Abbau von Spannungen und durch Verringerung der Grenzflächenenergie.

4.1.3 Gemeinsamer Einfluß von Cd und Li

Isothermen des elektrischen Widerstandes an ternären Legierungen Al-4.5 Gew% Cu 1.0 % Li [4] zeigten am Anfang der Auslagerung einen Anstieg, z.B. bei 200°C von maximal 6 % bei einer Alterungszeit von mehreren Stunden. Dieser Anstieg spielt sich also in dieser Legierung in einem Zeitintervall ab, in dem bei der Legierung 2020 (Bild 30b) schon ein beträchtlicher Teil des Widerstandsabfalls aufgrund der Θ' -Ausscheidung stattgefunden hat. Ein ähnlicher Effekt wurde [5] auch an Al-Cu-Cd-Legierungen gefunden, jedoch bei kürzeren Zeiten und mit einer geringeren Erhöhung des Widerstandes. In [1] fand sich auch bei einer der Legierung 2020 sehr ähnlichen Legierung bei 250°C ein Abfall der elektrischen Leitfähigkeit von maximal 8 % bei einer Zeit t_A von 30 Minuten. Als Erklärung wurde in [4] Bildung von Cu-Li-Agglomeraten und in [5] von Cu-Cd-Leerstellen-Ansammlungen angeführt.

Die Größe dieser Widerstandserhöhungen hängt stark von der Legierung ab, wie in [8] an einer Al-Cu-Legierung gezeigt wurde, die zum Teil keine Widerstandserhöhung aufweist.

Die hier vorliegenden Untersuchungen des elektrischen Widerstandes zeigen nie das Auftreten einer Widerstandserhöhung.

Diese unterschiedlichen Messungsergebnisse lassen verschiedene Deutung zu. In [8] wurde vermutet, daß es dabei um Einflüsse sonstiger Elemente, die als Verunreinigung beigelegt sind, handelt. Einen großen Effekt bildet dagegen auch die Abschreckgeschwindigkeit von der Lösungsglüh-temperatur [4]. Bei langsamerer Abkühlung ist in Al-Cu-Li-Legierungen die Widerstandserhöhung geringer.

Man kann auch den Einfluß der Höhe der Lösungsglüh-temperatur nicht vernachlässigen [18]. In dieser Arbeit wurde an einer Al-Zn-Legierung mit Zusatz von Fe festgestellt:

- 1) Die Fe-Atome sind zum Teil isoliert in der Al-Matrix.
- 2) Ein gewisser Prozentsatz bildet eine Art Verbindung mit Zn-Atomen.

Je höher die Lösungsglüh-temperatur ist, desto geringer ist die Zahl der gebundenen Fe-Atome.

Nach [2] hat auch noch die Aufheizrate auf die Alterungstemperatur einen Einfluß auf die Ausscheidung und damit auf die vorher stattfindende Agglomerat-Bildung.

Zur Klärung, warum diese Widerstandserhöhung bei der vorliegenden Legierung und der Temperaturbehandlung nicht auftreten, lassen sich verschiedene Möglichkeiten angeben.

Zu einer maximalen Widerstandserhöhung ist eine kritische Größe von Agglomeraten notwendig, die nach [24, 43] in der Größenordnung von $10 \text{ \AA}$ liegt, also etwa 50 Atome umfaßt. Aufgrund der Messungen an 2020 könnten, falls in dieser Legierung derartige Atomansammlungen auftreten, zwei Effekte in Frage kommen: Diese Atomansammlungen sind kleiner als der kritische Wert und der Nachweis ihres späteren Wachstums wird durch die Θ' -Ausscheidung (d.h. durch die damit verbundene Verringerung des Widerstandes infolge Entmischung der Matrix) bei der Messung unterdrückt. Falls sie größer wären als der kritische Radius, sollte man sie in Durchstrahlungsaufnahmen sichtbar machen können, zumal die Streufaktoren für Cu und Cd sich stark von denen für Aluminium unterscheiden. Da diese Atomansammlungen nicht beobachtet wurden, liegt der Schluß nahe, daß sie bei der Legierung 2020 sehr klein bleiben, d.h. nur aus wenigen Atomen bestehen, oder nicht vorhanden sind.

Auch sind bei gleichzeitigem Gehalt an Li und Cd zusätzlich zu den oben erwähnten noch Cd-Li-Agglomerate zu erwarten [2]. Das ist zum Teil dadurch bedingt, daß Li als Zwischengitteratom auftreten kann. Zwischen einem Zwischengitteratom Li und einem Cd-Leerstellen-Komplex kann es zu einer starken Bindung kommen [44]. Diese Komplexe könnten ähnlich wie Cd-Leerstellen-Komplexe [5] Cu-Atome aufsammeln und so einen Keim für Θ' bilden. Da ein Einbau von Li in den Θ' -Keim einen höheren Aufwand an elastischer Energie bedeutet, als ein Θ' -Keim ohne Li, sind jedoch eher isolierte Cd-Leerstellen oder kleine Cd-Cu-Leerstellen-Komplexe als Keime für Θ' zu erwarten. Das entspricht auch den Messungen des elektrischen Widerstandes, die auf einen späteren Li-Einbau schließen lassen.

Aus den vorhergehenden Überlegungen läßt sich folgern, daß sich in den Frühstadien der Entmischung der Legierung 2020 vor allem Cu-Cd-Leerstellen- und Cd-Leerstellen-Komplexe bilden. Diese Komplexe können die Abschreckstruktur stabilisieren. Ein Nachweis hierfür ist gegeben durch die Zeitkonstante τ im Zeitgesetz der Ausscheidung (S.35 + 38). Wir fanden sowohl für τ_{Cu} als auch τ_{g} einen Zusammenhang

$$\tau \propto \exp(Q/kT) \text{ mit}$$

$$Q = 0.91 \text{ eV}$$

Mit dem mittleren Keimabstand d ist τ verknüpft über die Beziehung [45]

$$\tau \propto \frac{d^2}{D}$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten der beteiligten Atome angibt. Unter der Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit von τ nur im Diffusionskoeffizienten D enthalten ist, läßt sich aus diesem Zusammenhang folgern, daß der Keimabstand d nicht von der Alterungstemperatur abhängt, sondern allein durch die Lösungsglühung bestimmt ist. Die Aktivierungsenergie Q , die mit dem Diffusionskoeffizienten D verbunden ist, entspricht der Diffusion von Cd in Al ($Q_{\text{Cd}} = 21.7 \text{ Kal/mol} = 0.92 \text{ eV}$ [46]) und ist niedriger als die von Cu und Li in Al. Das bedeutet, daß die Diffusion der zum Aufbau einer θ' -Ausscheidung benötigten Atome einer geringeren Aktivierung bedarf, da diese durch die Cd-Atome die zum Wandern benötigten Leerstellen stets in der Nähe haben.

Der Li-Gehalt wirkt nur über die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der θ' -Keimbildung durch Erhöhung der treibenden Kraft (Kap. 4.1.1.), nicht durch Agglomerat-Bildung.

Falls Cu-Li-Agglomerate trotzdem in der Legierung 2020 auftreten, so ist die Wahrscheinlichkeit zur lokalen Bildung einer metastabilen Vorausscheidung der T_1 -Phase erhöht, wie es sich in Bild 19 zeigte. Dies wurde jedoch nur an vereinzelten Stellen beobachtet. In [4] wurde auch gleichzeitig mit dem Widerstandsanstieg die T_1 -Ausscheidung beobachtet. Der Cd-Zusatz kann unterdrückend auf diesen Ausscheidungstyp wirken durch Bevorzugung der θ' -Ausscheidung.

4.2 Wachstum der θ' / T_B -Ausscheidung

Aus der Gleichung für die Ausscheidungskinetik (S.34) lassen sich die Zeitexponenten n bestimmen (Bild 31 + 34). Im Falle der Cu-Entmischung (Bild 31) ergibt sich für n_{Cu} kein eindeutiger Verlauf mit der Temperatur, da die Messung der Al-Gitterkonstante während der Ausscheidung relativ ungenau ist. Dagegen erhält man aus den Messungen des elektrischen Widerstandes (Bild 34) eine Zunahme von n_g von 0.89 bis 1.23 bei der Temperatursteigerung von 166°C bis 276°C und zwar wird diese Zunahme mit steigender Temperatur kleiner.

Nach [27] kann man bei Ausscheidungen an Versetzungen einen Wert von $n = \frac{2}{3}$ finden, während für das diffusionsbestimmte Wachstum beliebiger Teilchenformen bei Keimbildungsrate = 0, (d.h. keine Keim-Neubildung, nur Wachstum vorhandener Teilchen) ein Wert von $n = 1.5$ erwartet wird. Bei der θ' -Ausscheidung in der Legierung 2020 handelt es sich um eine Über-

lagerung beider Effekte, wobei im höheren Temperaturbereich die Diffusion gelöster Atome zu den Teilchen immer stärker in den Vordergrund tritt und damit den Wert von n_g immer mehr erhöht. Diese Überlegung wird durch die beobachtete Zunahme des Zeitexponenten n_g bestätigt.

Das weitere Wachstum der feinverteilten Θ' -Ausscheidung in der Legierung 2020 im Vergleich zu derselben Ausscheidungsart in binären Al-Cu-Legierungen ist sehr gering. Dieser Effekt wird auch bei Al-Cu-Cd-Legierungen gefunden [9]. Die Erklärung ist in dem Einfluß des Cd-Zusatzes auf die Verringerung der Grenzflächenenergie zu suchen. Bei 2020 kommt noch dazu, daß sich Θ' durch Li-Einbau in die Gleichgewichtsphase T_B umwandelt, ohne die Form zu ändern.

Offensichtlich ist in 2020 die Struktur von Θ' bei den niedrigen Temperaturen, z.B. bei 165°C , kohärent mit der Matrix. Das bedeutet, daß ein starkes Teilchenwachstum einen hohen Aufwand an elastischer Energie erfordert. Diese elastische Verzerrung kann nach einer Theorie von Aubauer [47] einer Teilchenvergrößerung entgegenwirken. Als Größen gehen in diese Betrachtungen ein die Grenzflächenenergie σ , der Volumenunterschied δ zwischen Matrix und Ausscheidung und, als entscheidender Faktor die Dicke D der Grenzschicht zwischen Matrix und Ausscheidung, die schlecht zu bestimmen ist, hier als $10 \text{ \AA}$ angenommen wurde. Die Rechnungen in [47] sind für kugelförmige Teilchen gemacht worden. Übernimmt man sie trotzdem in der vorliegenden Form für die Θ' -Ausscheidung in 2020 und setzt als Grenzflächenenergie den Wert aus [10] ein, so könnte nach dieser Modellvorstellung eine Anordnung von fein verteilten Θ' -Teilchen stabil sein, während dieselbe

Überlegung für Θ' in Al-4Cu-Legierungen zu einer Vergrößerung führt. Dieses Modell ist jedoch nur solange anwendbar, solange die Kohärenz der Teilchen erhalten bleibt, die jedoch für Θ' -Teilchen in dem Zustand, wie ihn die Bilder 12 + 13 zeigen, 2d 165°C, noch vorhanden ist.

Für die T_B -Ausscheidung würde diese Abschätzung eine noch geringere Neigung zur Vergrößerung voraussagen, jedoch werden die T_B -Platten mit der Zeit inkohärent, was man am Einbau von Grenzflächenversetzungen erkennen kann.

Nach längeren Auslagerungszeiten verlangsamt sich die Ausscheidung und zwar bei dem Zeitpunkt, an dem die Cu-Ausscheidung ihren Endwert erreicht hat. Die Aktivierungsenergie, die sich z.B. bei $W_g = 0.8$, d.h. nach dem Abknicken der Geraden in Bild 34, bestimmen läßt, beträgt (Bild 32)

$$Q_{0.8} = 1.24 \text{ eV} .$$

Dieser Wert stimmt gut mit der in [1] bestimmten Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von 150°C bis 250°C überein. Für die Li-Diffusion in Aluminium wird in der Literatur [30] ein Wert von $Q_{Li} = 1.5 \text{ eV}$ angegeben, der etwas höher liegt. Trotzdem ist aus den Widerstandsmessungen (Bild 30b), im Vergleich zu den Isothermen der Aluminium-Gitterkonstante zu schließen, daß der Endzustand der Ausscheidung der Li-Diffusion zu den Θ' -Teilchen hin entspricht, die sich damit in T_B umwandeln.

Das weitere Wachstum dieser T_B -Platten ist bestimmt durch einen Vergrößerungsprozeß, wobei sich kleinere Ausscheidungen auflösen. In Al-Cu-Cd-Legierungen [5] ist dieser Prozeß begleitet von Cd-Ausscheidungen in

Form von kleinen runden Teilchen. Bei 2020 wurden diese Teilchen nicht gefunden. Ausscheidungen von ähnlichem Habitus waren stets T_B -Teilchen (vgl. Bild 27).

Damit ergibt sich, daß Cd an der Grenzfläche von T_B bleibt, während in Legierungen ohne Li ein Übergang von θ' nach θ - Al_2Cu stattfindet und die θ -Struktur nicht zum Cd-Einbau geeignet ist.

In welchem Verhältnis bei hoher Temperatur in der Legierung 2020 die θ - und T_B -Ausscheidungen auftreten, hängt von der Geschwindigkeit der Cu-Ausscheidung ab. Betrachtet man den Vorgang bei $350^\circ C$ an Hand des Zustandsdiagrammes (Bild 41), so ist zu erkennen, daß bei einem Cu-Gehalt von etwa 0.7 Gew% Li-Gehalte von 1 Gew% in der Al-Matrix löslich sind. Die erste Ausscheidung, die erscheint, ist θ' . Falls damit ein hoher Cu-Verbrauch verbunden ist und nur wenig Li sich in diesen Ausscheidungen löst, bedeutet dies in Bild 41 z.B. einen Übergang von 2020 zum Punkt a. Man kann also unter die Löslichkeitslinie gelangen und alles noch gelöste Li bleibt bei längerer Auslagerung im Mischkristall. Für θ' bedeutet dies, daß es sich in die binäre Gleichgewichtsphase θ umwandeln wird. Ist dagegen der Li-Einbau schon weit fortgeschritten (Übergang 2020 nach b), so wird die θ -Ausscheidung benachteiligt, da ein großer Teil von θ' bereits in T_B übergegangen ist, bevor die Löslichkeitslinie erreicht ist.

Wie in allen untersuchten Temperaturbereichen hängt also die Ausscheidungskinetik auch noch im Schlußstadium stark von der Temperaturbehandlung ab, d.h. von der Lösungsglüh Temperatur, der Abschreckrate und der Aufheizgeschwindigkeit auf die Alterungstemperatur, alles Faktoren, welche die Zahl der wachstumsfähigen Keime bestimmen und damit die Geschwindigkeit der Cu-Entmischung.

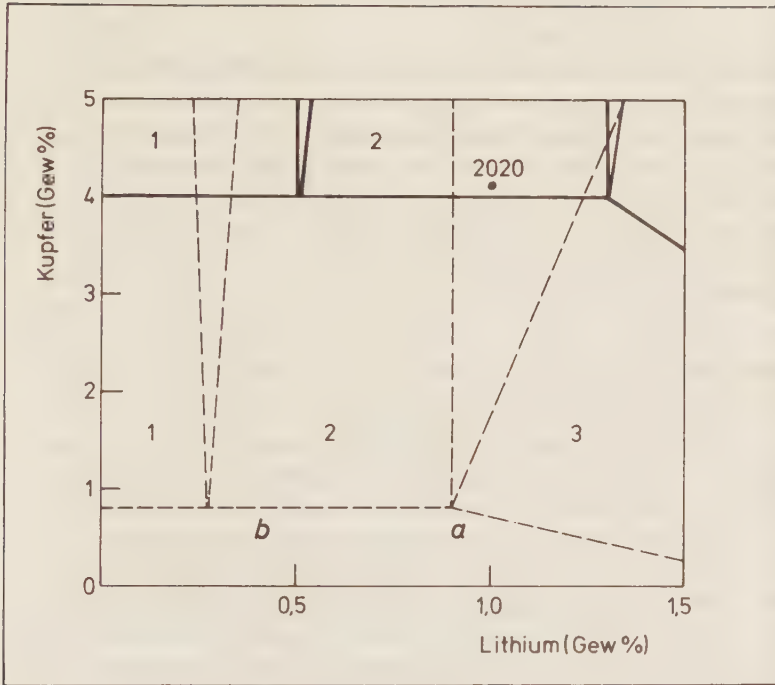


Bild 41:

Phasengrenzen in der Aluminiumecke des Systems Al-Cu-Li.
Durchgezogene Linien: 500°C, gestrichelte Linien:
350°C (nach [2]).

1 : Al + θ; 2 : Al + T_B; 3 : Al + T₁.

4.3 Das mechanische Verhalten der Legierung 2020

4.3.1 Die Kriechversuche

Aus den hier vorliegenden Untersuchungen (Bild 28) erscheint es vom Ausscheidungsverhalten her günstig, der Legierung 2020 eine Wärmebehandlung von 2 Tagen bei 165°C zu geben. Dieser Zustand ergibt eine maximale Härtesteigerung in vertretbarer Zeit und es liegt, was bei Anwendung in höheren Temperaturbereichen wichtig ist, die relativ stabile Phase θ' vor, bei einem Entmischungsgrad von 50 % (vgl. Bild 30b).

Wie die Kriechversuche mit diesem Ausgangszustand bei sehr hohen Spannungen zeigen, ist die Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit sehr hoch.

Auch wenn der Temperaturbereich etwas unterhalb der halben Schmelztemperatur der Aluminiummatrix liegt, kann man von Warmverformung sprechen. Man erwartet also ein Wechselspiel zwischen Erholung und Verfestigung. Dabei ist die Erholungsrate offensichtlich sehr gering, was auch an dem Fehlen einer Zellstruktur zu sehen ist. Die θ' -Teilchen wirken aufgrund ihrer Struktur als nicht schneidbare Hindernisse für die Versetzungen, während θ'' -Teilchen geschnitten würden und durch chemische Wechselwirkung härtend wirken [15]. Ferner sind die θ' -Ausscheidungen so groß, daß sie nicht einfach durch thermische Fluktuationen überwunden werden können. Quergleiten kann wegen der feinen Ausscheidungsverteilung auch nicht sehr viel zu einer weiteren Verformung beitragen. Die Versetzungen können also nur über die Ausscheidung klettern.

Zu Beginn der Verformung sind die θ' -Teilchen praktisch kohärent mit der Matrix, was auf ihr weiteres Wachstum hemmend wirkt. Bei hohen Verformungsgraden und hohen Spannungen ist der Versetzungsaufstau so groß, daß

vermutlich Versetzungen in die Grenzfläche α -Al- θ' eingebaut werden und damit zu einer Verringerung der Kohärenz führen.

In Al-4Cu-Legierungen [14] führt dieser Vorgang zu einer Umwandlung in die θ -Phase, während in 2020 die Vergrößerung der θ' -Ausscheidung und eventuell die schnellere Umwandlung in T_B die Folge ist.

Damit und wegen der schnellen Diffusion der gelösten Atome entlang von Versetzungen wird das Ausscheidungswachstum beschleunigt. Gleichzeitig läuft eine Verringerung der Teilchenzahl durch Auflösung von θ' -Ausscheidungen ab.

Die Legierung 2020 wird also weicher, was sich in einem Anstieg der Kriechgeschwindigkeit bemerkbar macht (Bild 35). Nach einiger Zeit hat sich eine neue gröbere Ausscheidungsstruktur eingestellt, die bei der Verformungstemperatur stabil bleibt. Dieser neuen Struktur entsprechend ergibt sich eine neue Verfestigung des Materials. Diese neue Ausscheidungsverteilung führt aber auch zu einer regellosen Versetzungsverteilung und nicht zu einer Zellbildung, d.h. die Kletterrate der Versetzungen ist nicht sehr hoch und damit auch die Zahl vorhandener Leerstellen.

4.3.2 Vergleich der Al-Legierungen 2020 und 2024

Wie die Kriechversuche zeigten, ist die Legierung 2020 bis zu Temperaturen von 200°C mechanisch sehr stabil, wenn sich eine fein verteilte θ' -Ausscheidung gebildet hat. Spannungen von 186 MNm^{-2} führen zu keinen meßbaren Verformungen innerhalb von 24 Stunden.

Wie ist nun die Legierung 2020 im Vergleich zu anderen aushärtbaren Al-Legierungen einzuordnen?

In [1] (dort Bild 37b) wurde an Zeitstandversuchen gezeigt, daß die $\sigma_{0.1/1000h}$ -Grenze der Legierung 2020 bis zu Temperaturen von 200°C immer höher als die der Legierung 2024 liegt. Letztere ist eine Al-Cu-Mg-Legierung mit einem Cu/Mg-Gewichts-Verhältnis 3:1. Diese Zusammensetzung führt bei Aushärtung im Temperaturbereich von 180°C zu zwei Arten von metastabilen Ausscheidungen, θ' und S' [2]. Letztere hat die Zusammensetzung Al_2CuMg . Beide Ausscheidungstypen bilden sich heterogen an Versetzungen [48] und haben Plattenform.

Von der Art der Ausscheidungen her, ist beim Vergleich der Legierungen 2020 und 2024 keine unterschiedliche mechanische Stabilität zu erwarten. Daher kann die höhere Zeitdehngrenze der Legierung 2020 nur auf verschiedene Dispersionsgrade zurückgeführt werden. Der Legierung 2024 sind nämlich keine Spurenelemente ähnlich dem Cd beigelegt, was sich auch in der starken Raumtemperaturaushärtung auswirkt [49]. Damit ist die Zahl der Keime für die Ausscheidung kleiner, weil Leerstellenringe bei der Anlaßtemperatur schneller verschwinden werden.

Verformung vor der Aushärtung verfeinert zwar die Ausscheidung in der Legierung 2024, es kommt jedoch als zweiter Unterschied zur Legierung 2020 dazu, daß zwar die S' -Phase sich in die Gleichgewichtsphase S umwandeln kann unter Erhaltung der Struktur [2], daß aber die θ' -Phase nur in θ - Al_2Cu übergehen kann, was einer vollkommenen Umordnung entspricht. Damit ist die Stabilität der binären Phase geringer als die der ternären. θ' wird schneller vergrößern. Zusätzlich

zeigt die ternäre Phase S' eine starke Neigung, zusammenzuwachsen [48]. Alles dies führt im Mittel zu einer größeren Ausscheidungsverteilung in der Legierung 2024.

Analoge Überlegungen gelten beim Vergleich aller aushärtbaren Aluminiumlegierungen, die bei höheren Temperaturen eingesetzt werden. Wegen des Anwendungsbereiches bei etwa 150°C kann die Verbesserung der mechanischen Stabilität nicht durch die sich homogen bildenden Zonen erreicht werden. Da Gleichgewichtsphasen meist zu grober Verteilung neigen, ist die Ausscheidung metastabiler Zwischenphasen erforderlich, die sich im speziellen Fall der Legierung 2020 durch Zusatz von Cd und Li in einer feinen Verteilung mit hohem Stabilitätsgrad ausscheidet. Diese Phasen werden meist von Versetzungen nicht geschnitten, d.h. die größte Wirkung läßt sich durch eine möglichst feine Verteilung erreichen.

Jedoch ist die Stabilität der Θ' -Ausscheidung in der Legierung 2020 doch nicht so groß, daß sie Anwendung im Temperaturbereich über der Auslagerungstemperatur erlaubt. Das zeigt Bild 1 in [1], in dem die Warmstreckgrenze nach 1000 h Lagerung bei Prüftemperatur T gegen die Temperatur aufgetragen ist. Der Ausgangszustand war 18 h bei 160°C. Bis 140°C entspricht der leichte Abfall der Streckgrenzenwerte der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls von Aluminium. Über 140°C ist jedoch ein starker Abfall zu verzeichnen, der auf fortschreitende Ausscheidung mit gleichzeitiger Teilchenvergrößerung zurückzuführen ist.

Damit ergibt sich die Forderung an die Wärmebehandlung dieser Legierung: Aushärtung auf sehr fein verteilte Θ' - oder besser T_B -Platten, die zu 100 % in feiner Verteilung ausgeschieden sind. (Bei der hier verwendeten Wärmebehandlung von 2d 165°C betrug der Ausscheidungsgrad W_g erst 50 %). Dies läßt sich jedoch mit der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Wärmebehandlung nicht erreichen. Aber eine Vielfach-Wärmebehandlung, d.h. Ankeimung der Θ' -Ausscheidung bei niedriger Temperatur, Auslagerung bei erhöhter Temperatur auf T_B , dürfte günstig sein für die mechanischen Eigenschaften.

5. Zusammenfassung
=====

1. Mit röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Methoden wurde der Ausscheidungsverlauf der aushärtbaren Aluminium-Knetlegierung 2020 untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 350°C die metastabile Phase θ' mit ihrer markanten Widmannstättenstruktur vorherrscht. Diese Phase geht bei längeren Zeiten und höheren Temperaturen zum großen Teil in die ternäre Gleichgewichtsphase T_B über, wobei die äußere Form erhalten bleibt. Zu einem geringeren Anteil bildet sich auch die θ -Phase.
2. Messungen der Aluminiumgitterkonstante und des elektrischen Widerstandes geben Aufschluß über die Ausscheidungskinetik. Die Cu-Entmischung liegt stets zeitlich früher als der Gesamtausscheidungsgrad. Daraus ist zu schließen, daß sich θ' -Keime ohne Lithium bilden, in die später Li eingebaut wird, was zu einem Übergang in die Gleichgewichtsphase T_B führt.
3. Der Cd-Zusatz wirkt über Erleichterung der Keimbildung durch Erhaltung der Abschreckstruktur und zusätzlich durch Verkleinerung der chemischen Grenzflächenenergie. Letzterer Einfluß vermindert auch die Neigung zu Teilchenvergrößerung.
4. Der Transport der gelösten Atome zu den Ausscheidungen geht vermutlich über sehr kleine, gut bewegliche Ansammlungen von Cu, Cd und Leerstellen.

5. Die guten mechanischen Eigenschaften und die Warmfestigkeit sind allein auf die feine Verteilung der relativ stabilen Θ' -Phase zurückzuführen. Kriechversuche bei erhöhter Temperatur zeigen jedoch, daß bei hohen Spannungen die Neigung zur Teilchenvergrößerung vergrößert wird.

6. Literatur
 =====

- [1] K. Anderko, P. Wincierz, Aluminium 37 (1961),
593 und 663
- [2] Fulmer Research Institute, Special Report
No. 3, Precipitation in Metals, Ed. G.B.
Brook (1963)
- [3] D. Altenpohl, Aluminium und Aluminium-Le-
gierungen, Springer, Berlin (1965)
- [4] B. Noble, I.R. McLauchlin, G. Thompson,
Acta Met. 18 (1970) 339
- [5] B. Noble, Acta Met 16 (1968) 393
- [6] J.B.M. Nuyten, Acta Met 15 (1967) 1765
- [7] S.K. Das, G. Thomas, D. Rowcliffe in
Annual Report, 1970, Inorganic Materials
Research Division, Lawrence Radiation
Laboratory, University of California,
Berkeley (1971), 104
- [8] S. Matsuo, I. Haginoya, T. Hirata, Trans.
Nat. Res. Inst. Met. 13 (1971) 223
- [9] J.D. Boyd, R.B. Nicholson, Acta Met 19 (1971)
1379
- [10] J.D. Boyd, R.B. Nicholson, Acta Met 19 (1971)
1101
- [11] W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings
and Structures of Metals and Alloys,
Pergamon Press, London (1958)
- [12] K. Matsuura, S. Koda, J. Phys. Soc. Japan 18
(1963) 50
- [13] S. Koda, K. Matsuura, S. Takahashi, J. Inst.
Metals 91 (1962/63) 229

- [14] G. Pollard, J. Nutting, J. Inst. Metals 92 (1964/65) 464
- [15] L.M. Brown, R.K. Ham in A. Kelly, R.B. Nicholson, Strengthening Methods in Crystals, Elsevier Publ., London (1971)
- [16] J. Haußelt, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, (1971)
- [17] M. Murakami, O. Kawano, Y. Murakami Acta Met 17 (1969) 29
- [18] M. Murakami, S. Nasu, M. Morinaga, O. Kawano, Y. Murakami Phil. Mag. 24 (1971) 719
- [19] H. Kimura, R.R. Hasiguti Acta Met 9 (1961) 1076
- [20] E.S.D. Das, K.S. Raman, K.I. Vasu, Z. Metallkunde 61 (1970) 35
- [21] M.v. Heimendahl, G. Wassermann, Z. Metallkunde 54 (1963) 385
- [22] M.v. Heimendahl, G. Wassermann, Z. Metallkunde 53 (1962) 275
- [23] E.Hornbogen, Aluminium 43 (1967) 163
- [24] A. Kelly, R.B. Nicholson, Progr. Mat. Sci. 10 (1963) 151 ff.
- [25] H.A. Moreen, R. Taggart, P.H. Polonis, Met. Trans. 2 (1971) 265
- [26] G. Melchior, G. Wassermann, Z. Metallkunde 59 (1968) 642
- [27] J.W. Christian, Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1965)
- [28] A. Sommerfeld, H. Bethe, Elektronentheorie der Metalle, Springer (Berlin) 1967, S. 219

- [29] Aluminium-Taschenbuch, Aluminium-Verlag, Düsseldorf (1967), S. 143
- [30] B. Noble, G.E. Thompson, Met. Sci.J. 5 (1971) 114
- [31] W. Blum, B. Ilschner, phys. stat. sol. 20 (1967) 629
- [32] W. Blum, B. Reppich, Acta Met 17 (1969) 959
- [33] Yu Z. Nozik, Yu. V. Lipin, P.A. Maksimuk, V.D. Mikhalko Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Fiz. Techn. Ser. 1 (1970) 88
Ref. Nr. 40062 in Phys. Abstr. 73 (1970) 2244
- [34] E.S. Das, K.S. Raman, K.I. Vasu Scripta Met 4 (1970) 291
- [35] V. Gerold, Z. Metallkde 45 (1954) 599
- [36] R. Baur, Z. Metallkde 57 (1966) 368
- [37] R.P. Wahi, V.V.P. Kutumbarao, T.R. Anantharaman Indian J. of Technology 6 (1968) 8
- [38] M. Doyama, Phys. Rev. 148 (1966) 681
- [39] M.H. Boon, A.J. Perry, Acta Met 15 (1967) 958
- [40] A. van den Beukel, phys. stat. sol. 23 (1967) 165
- [41] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1968)
- [42] R.B. Nicholson, The Role of Interfaces in Precipitation Processes, S. 147 in: Interfaces, Ed. R.C. Gifkins, Butterworths, Sidney (1969)
- [43] J.C. Griffin, M.C. Jones, Acta Met 19 (1971) 651
- [44] L. Brown, A. Kelly, R.M. Mayer, Phil. Mag. 19 (1969) 721

- [45] B. Ilschner, Archiv f. Eisenhüttenwesen 26
(1955) 59
- [46] R.P. Agarwaha, M.S. Anand, Trans. AIME 239
(1967) 1848
- [47] H.P. Aubauer, Acta Met. 20 (1972) 165 und
173
- [48] R.N. Wilson, P.G. Partridge, Acta Met 13
(1965) 1321
- [49] Y. Gefen, M. Rosen, A. Rosen, Mat. Sci. Eng.8
(1971) 181.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. M.v.Heimendahl für die Übertragung der vorliegenden Arbeit und für die vielen Diskussionen und Ratschläge während ihrer Durchführung, die erheblich zum Fortgang der Arbeit beigetragen haben.

Bei Herrn Prof. Dr. B. Ilschner und allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffwissenschaften I möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und das ausgezeichnete Arbeitsklima bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung der finanziellen Mittel gedankt, die diese Untersuchungen ermöglicht haben.

L e b e n s l a u f

Am 22. August 1944 wurde ich, Klaus Schneider, als drittes Kind des Angestellten Kaspar Schneider und seiner Ehefrau Marie Schneider, geborene Schlötzer, in Bayreuth geboren. Dort besuchte ich von 1950 bis 1954 die Volksschule und anschließend das Humanistische Gymnasium Christian Ernestinum.

Nach der Reifeprüfung im Juli 1963 begann ich im Wintersemester 1963 das Studium der Physik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Die Diplom-Vorprüfung legte ich im Juli 1966 ab. Die Diplomarbeit: "Einfluß einer plastischen Verformung auf das Ausscheidungsverhalten in einer Al-19.7% Ag Legierung" fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. v. Heimendahl am Institut für Werkstoffwissenschaften I (Leiter: Prof. Dr. B. Ilchner) an.

Nach bestandener Diplom-Hauptprüfung für Physik im November 1969, begann ich an demselben Institut im Dezember 1969 mit der Dissertation über das Thema "Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens einer technischen Al-Cu-Li-Legierung (Typ 2020)" unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. v. Heimendahl.

Ich bin seit Dezember 1969 verheiratet mit der Sekretärin Irene Schneider, geborene Deinzer.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990